

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-051519

(43)Date of publication of application : 25.02.1994

(51)Int.CI.

G03F 7/039

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : 04-299093

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 13.10.1992

(72)Inventor : AOSO TOSHIAKI
YAMANAKA TSUKASA
UENISHI KAZUYA
KOKUBO TADAYOSHI
KONDO SHUNICHI

(30)Priority

Priority number : 03319600 Priority date : 08.11.1991 Priority country : JP

04 47705 05.02.1992

04 47782 05.02.1992

04166685 03.06.1992

JP

JP

JP

(54) POSITIVE PHOTOSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a positive photosensitive composition small in film shrinkage caused by baking after exposure and the wear of film at the time of developing, excellent in profile and having high resolution.

CONSTITUTION: In the positive photosensitive composition containing a water insoluble and alkali soluble resin (a), a compound (b) generating acid irradiating the compound with active light or radiation and a low molecular compound (c) having a decomposable group by acid and increased in the solubility in an alkali developer by the action of acid and composed of a single structure of ≤ 3000 molecular weight, the compound (c) is a compound having at least two acid decomposable groups so that the distance between the acid decomposable groups is away by ≥ 10 bond atoms except the acid decomposable groups at the most distant position or a compound having at least three acid decomposable groups so that the distance between the acid decomposable groups is away by ≥ 9 bond atoms except the acid decomposable groups at the most distant position.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

[application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2655384

[Date of registration] 30.05.1997

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-51519

(43)公開日 平成6年(1994)2月25日

(51)Int.Cl.⁵
G 0 3 F 7/039
7/004
H 0 1 L 21/027

識別記号 501
503

7352-4M

F I

H 0 1 L 21/ 30

技術表示箇所

301 R

審査請求 未請求 請求項の数1(全59頁)

(21)出願番号 特願平4-299093
(22)出願日 平成4年(1992)10月13日
(31)優先権主張番号 特願平3-319600
(32)優先日 平3(1991)11月8日
(33)優先権主張国 日本(JP)
(31)優先権主張番号 特願平4-47705
(32)優先日 平4(1992)2月5日
(33)優先権主張国 日本(JP)
(31)優先権主張番号 特願平4-47782
(32)優先日 平4(1992)2月5日
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005201
富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72)発明者 青合 利明
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内
(72)発明者 山中 司
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内
(72)発明者 上西 一也
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(57)【要約】

【目的】 露光後のベークによる膜収縮及び現像時の膜減りが少なく、良好なプロファイルと高解像力を有するポジ型感光性組成物を提供する。

【構成】 ポジ型感光性組成物が、(a)水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂、(b)活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(c)酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の单一構造から成る低分子化合物、を含有するポジ型感光性組成物において、該化合物(c)が、(i)酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が、最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を10個以上経由する化合物、又は、(ii)酸で分解し得る基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を9個以上経由する化合物、であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂、(b) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(c) 酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物、を含有するポジ型感光性組成物において、該化合物(c)が、(i) 酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が、最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を10個以上経由する化合物、及び、(ii) 酸で分解し得る基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を9個以上経由する化合物、から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とするポジ型感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、平版印刷板やIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブリケーション工程に使用されるポジ型感光性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポジ型フォトレジスト組成物としては、一般にアルカリ可溶性樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物とを含む組成物が用いられている。例えば、「ノボラック型フェノール樹脂／ナフトキノンジアジド置換化合物」として米国特許第3,666,473号、米国特許第4,115,128号及び米国特許第4,173,470号等に、また最も典型的な組成物として「クレゾール－ホルムアルデヒドより成るノボラック樹脂／トリヒドロキシベンゾフェノン－1,2－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル」の例がトンプソン「イントロダクション・トゥー・マイクロリソグラフィー」(L.F.Thompson「Introduction to Microlithography」) (ACS出版、No. 2 19号、p 112~121) に記載されている。このような基本的にノボラック樹脂とキノンジアジド化合物から成るポジ型フォトレジストは、ノボラック樹脂がプラズマエッチングに対して高い耐性を与え、ナフトキノンジアジド化合物は溶解阻止剤として作用する。そして、ナフトキノンジアジドは光照射を受けるとカルボン酸を生じることにより溶解阻止能を失い、ノボラック樹脂のアルカリ溶解度を高めるという特性を持つ。

【0003】これまで、かかる観点からノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光物を含有する数多くのポジ型フォトレジストが開発、実用化され、0.8 μm~2 μm程度までの線幅加工に於いては十分な成果をおさめてきた。しかし、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が

必要とされるようになってきた。この必要な解像力を達成するためにオトトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外光やエキシマレーザー光(XeCl, KrF, ArFなど)が検討されるまでになってきている。従来のノボラックとナフトキノンジアジド化合物から成るレジストを遠紫外光やエキシマレーザー光を用いたリソグラフィーのパターン形成に用いると、ノボラック及びナフトキノンジアジドの遠紫外領域に於ける吸収が強いために光がレジスト底部まで到達にくくなり、低感度でデーターのついたパターンしか得られない。

【0004】このような問題を解決する手段の一つが、米国特許第4,491,628号、欧州特許第249,139号等に記載されている化学增幅系レジスト組成物である。化学增幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0005】このような例として、光分解により酸を発生する化合物と、アセタールまたはO, N-アセタール化合物との組合せ(特開昭48-89003号)、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ(特開昭51-120714号)、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ(特開昭53-133429号)、エノールエーテル化合物との組合せ(特開昭55-12995号)、N-アシリルイミノ炭酸化合物化合物との組合せ(特開昭55-126236号)、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ(特開昭56-17345号)、第3級アルキルエステル化合物との組合せ(特開昭60-3625号)、シリルエステル化合物との組合せ(特開昭60-10247号)、及びシリルエーテル化合物との組合せ(特開昭60-37549号、特開昭60-121446号)等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

【0006】同様に、室温経時下では安定であるが、酸存在下加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59-45439号、特開昭60-3625号、特開昭62-229242号、特開昭63-27829号、特開昭63-36240号、特開昭63-250642号、Polym. Eng. Sce., 23巻、1012頁(1983); ACS. Sym. 242巻、11頁(1984); Semiconductor World 1987年、11月号、91頁; Macromolecules, 21巻、1475頁(1988); SPIE, 920巻、42頁(1988)等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級又は2級炭素(例えばt-ブチル、2-シクロヘキセニル)のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系が挙げられる。これらの系も高感度を有し、且つ、ナフトキノンジアジド／ノボラック樹脂系と比べて、Deep-UV

領域での吸収が小さいことから、前記の光源短波長化に有効な系となり得る。

【0007】上記ポジ型化学增幅レジストは、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によって酸を発生する化合物

(光酸発生剤)、及び酸分解性基を有するアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る3成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる2成分系に大別できる。2成分系の場合、樹脂中の酸分解基の含量が多くなるため、露光後のペークによりレジスト膜が収縮するという問題があつた。一方、3成分系では、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が不十分であるため、現像時の膜減りが大きく、レジストプロファイルを著しく劣化させるという問題があつた。しかし、3成分系は、素材選択の幅が大きいことから有望な系であり、この系に用いられる溶解阻止性の優れた酸分解性化合物の開発が望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、露光後のペークによる膜収縮及び現像時の膜減りが少なく、良好なプロファイルと高解像力を有するポジ型感光性組成物を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が、アルカリ可溶性樹脂、光酸発生剤、及び酸分解性基を有する溶解阻止化合物から成るポジ型化学增幅系において、溶解阻止化合物として以下に示す要件を満たす低分子酸分解性溶解阻止化合物を用いることで達成されることを見いだし、本発明に到達した。即ち、本発明は、(a)水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂、(b)活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(c)酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中の溶解度が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物、を含有するポジ型感光性組成物において、該化合物(c)が、(i)酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が、最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を10個以上経由する化合物、及び、(ii)酸で分解し得る基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離

れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を9個以上経由する化合物、から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とするポジ型感光性組成物を提供するものである。

【0010】本発明の3成分系ポジ型感光性組成物は、基本的には、酸分解性溶解抑制剤、アルカリ可溶性樹脂及び光酸発生剤から成る。酸分解性溶解抑制剤は、アルカリ可溶性樹脂のアルカリへの溶解性を抑制し、露光を受けると発生する酸により酸分解性基が脱保護され、逆に樹脂のアルカリへの溶解性を促進する作用を有する。特開昭63-27829号及び特開平3-198059号にナフタレン、ビフェニル及びジフェニルシクロアルカンを骨格化合物とする溶解抑制化合物が開示されているが、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が小さく、プロファイル及び解像力の点で不十分である。以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

【0011】(A) 酸分解性溶解阻止化合物(本発明

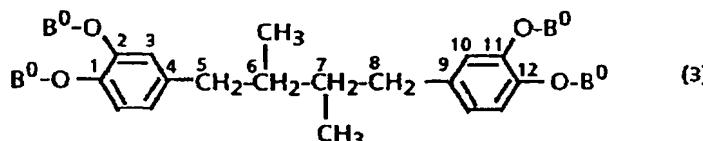
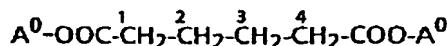
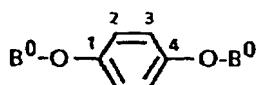
(c) の化合物)

本発明(c)に使用される酸分解性溶解阻止化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個、更に好ましくは少なくとも12個経由する化合物、又は酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、更に好ましくは少なくとも11個経由する化合物である。又、上記結合原子の好ましい上限は50個、更に好ましくは30個である。本発明において、酸分解性溶解阻止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、又酸分解性基を2個有するものにおいても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れている場合、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。なお、本発明における酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、経由結合原子数で示される。例えば、以下の化合物(1)、

(2)の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物(3)では結合原子12個である。

【0012】

【化1】



酸分解性基 : -COO-A⁰, -O-B⁰

【0013】また、本発明の酸分解性溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していても良いが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。更に、本発明の酸分解性溶解阻止化合物の分子量は3,000以下であり、好ましくは500～3,000、更に好ましくは1,000～2,500である。

【0014】本発明の好ましい実施態様においては、酸により分解し得る基-COO-A⁰, -O-B⁰基を含む基としては、-R⁰-COO-A⁰、又は-A_r-O-B⁰で示される基が挙げられる。ここでA⁰は、-C(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³)、-S i(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³)もしくは-C(R⁰⁴)(R⁰⁵)-O-R⁰⁶基を示す。B⁰は、A⁰又は-CO-O-A⁰基を示す。R⁰¹、R⁰²、R⁰³、R⁰⁴及びR⁰⁵は、それぞれ同一でも相異していても良く、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、R⁰⁶はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、R⁰¹～R⁰³の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、R⁰¹～R⁰³、及びR⁰⁴～R⁰⁶の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。R⁰は置換基を有していても良い2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、-A_r-は単環もしくは多環の置換基を有していても良い2価以上の芳香族基を示す。

【0015】ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基の様な炭素数1～4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3～10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2～4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6～14個のものが好ましい。また、置換基としては水酸基、

ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基・エトキシ基・ヒドロキシエトキシ基・プロポキシ基・ヒドロキシプロポキシ基・n-ブトキシ基・イソブトキシ基・sec-ブトキシ基・t-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基・エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基・フェネチル基・クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアナミル基・パレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0016】好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0017】好ましくは、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-2560号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200253号、特開平3-200254号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平3-33229号、特願平3-230790号、特願平3-32043

8号、特願平4-25157号、特願平4-52732号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上に示した基、 $-R^0-COO-A^0$ もしくは B^0 基で結合し、保護した化合物が含まれる。

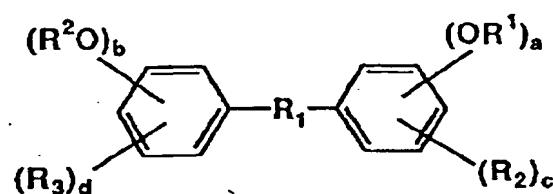
【0018】更に好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-27

9958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平4-25157号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

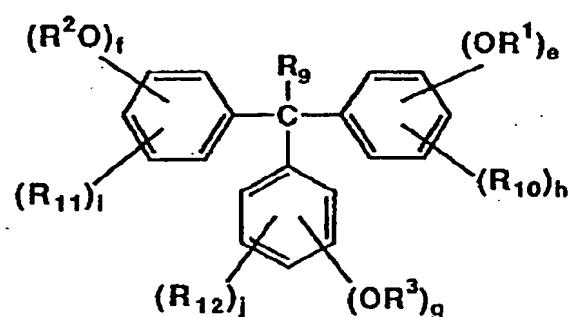
【0019】より具体的には、一般式 [I] ~ [XV] で表される化合物が挙げられる。

【0020】

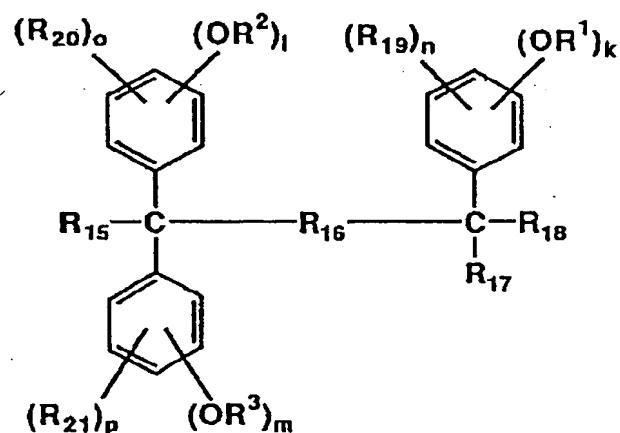
【化2】



[I]



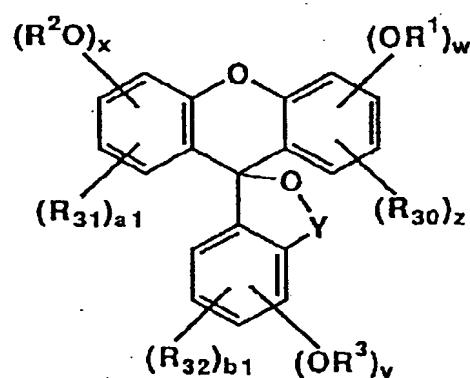
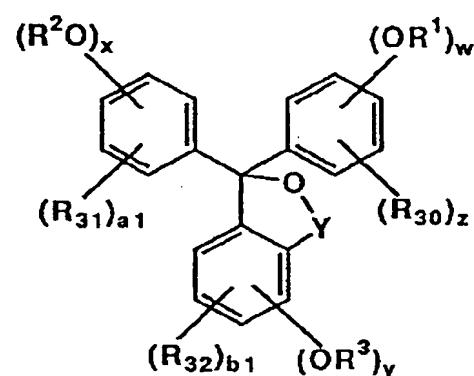
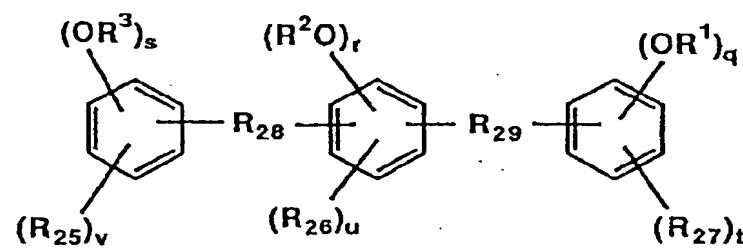
[II]



[III]

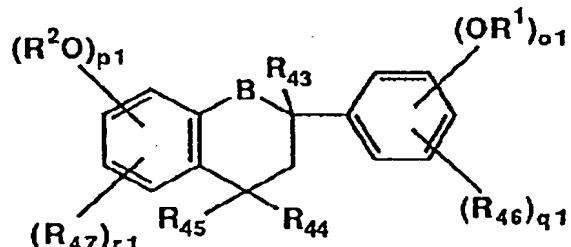
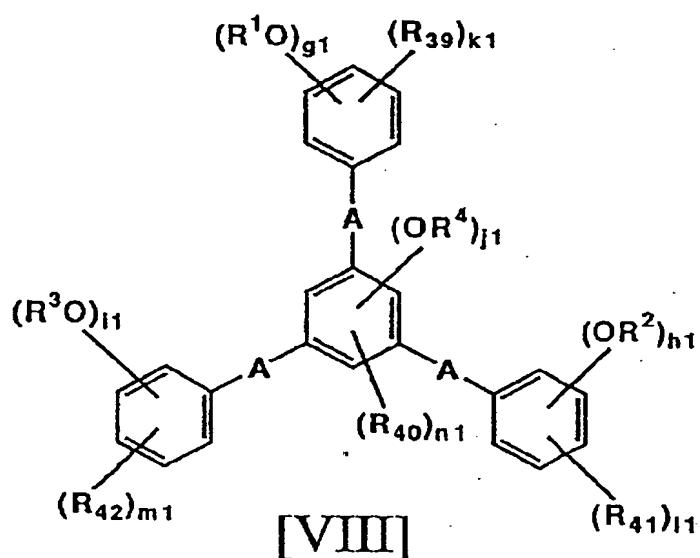
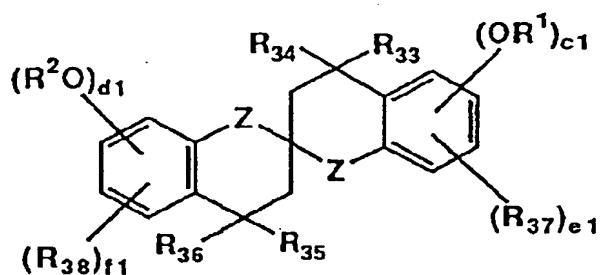
【0021】

【化3】



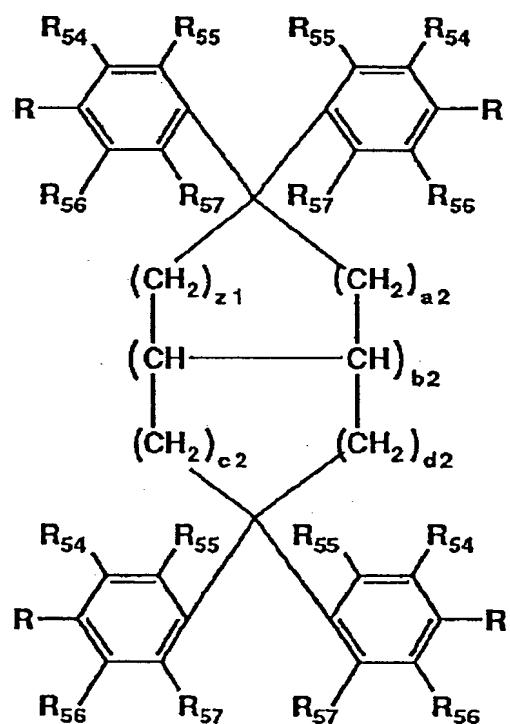
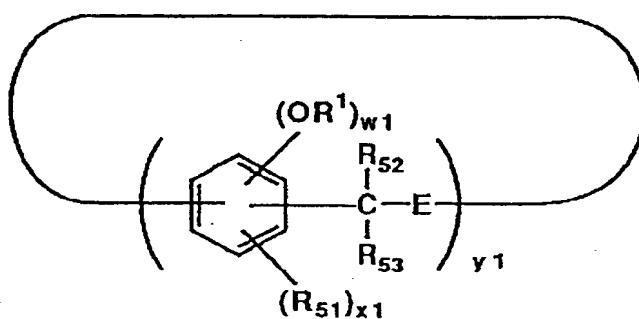
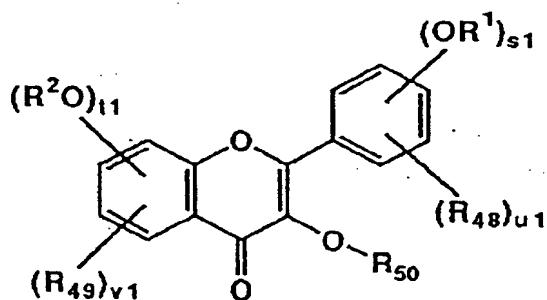
【0022】

【化4】



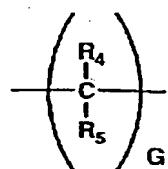
【0023】

【化5】



【0024】ここで、
 R^1, R^2, R^3, R^4 : 同一でも異なっていても良く、水
 素原子、 $-R^0-COO-A^0$ もしくは B^0 基、
 $R_1: -CO-, -COO-, -NHCONH-, -N$
 $HCOO-, -O-, -S-, -SO-, -SO_2-,$
 $-SO_3-$ 、もしくは
 【0025】

【化6】



【0026】ここで、G=2~6 但し、G=2の時はR₄, R₅のうち少なくとも一方はアルキル基、R₄, R₅: 同一でも異なっていても良く、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、-OH、-COOH、-CN、ハロゲン原子、-R₆-COOR₇、もしくは-R₈-OH、

R₆, R₈: アルキレン基、

R₇: 水素原子、アルキル基、アリール基、もしくはアラルキル基、

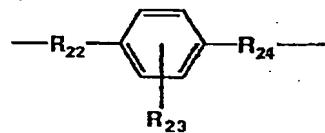
R₂, R₃, R₉~R₁₂, R₁₅, R₁₇~R₂₁, R₂₅~R₂₇, R₃₀~R₃₂, R₃₇~R₄₂, R₄₆~R₄₉及びR₅₁: 同一でも異なっていても良く、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、もしくは

-N(R₁₃)(R₁₄) (R₁₃, R₁₄: H, アルキル基、もしくはアリール基)、

R₁₆: 単結合、アルキレン基、もしくは

【0027】

【化7】



【0028】R₂₂, R₂₄: 同一でも異なっていても良く、単結合、アルキレン基、-O-, -S-, -CO-, もしくはカルボキシル基、

R₂₃: 水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、もしくはカルボキシル基、但し、水酸基の水素がt-ブトキシカルボニル基で置換されていてもよい、R₂₈, R₂₉: 同一でも異なっていても良く、メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、但し本願において低級アルキル基とは炭素数1~4のアルキル基を指す、

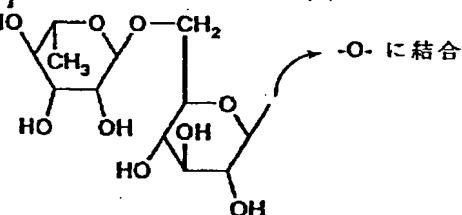
R₃₃~R₃₆: 同一でも異なっていても良く、水素原子、もしくはアルキル基、

R₄₃~R₄₅: 同一でも異なっていても良く、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、もしくはアシロキシ基、

R₅₀: 水素原子、t-ブトキシカルボニル基、もしくは

【0029】

【化8】



【0030】R₅₂, R₅₃: 同一でも異なっていても良く、水素原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、もしくはアリール基、

R₅₄~R₅₇: 同一でも異なっていても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、もしくはアリールオキシカルボニル基、但し、各4個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

Y: -CO-, もしくは-SO₂-、

Z, B: 単結合、もしくは-O-、

A: メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、

E: 単結合、もしくはオキシメチレン基、

a~z, a1~y1: 複数の時、()内の基は同一または異なっていてもよい、

a~q, s, t, v, g1~i1, k1~m1, o1, q1, s1, u1: 0もしくは1~5の整数、

r, u, w, x, y, z, a1~f1, p1, r1, t1, v1~x1: 0もしくは1~4の整数、

j1, n1, z1, a2, b2, c2, d2: 0もしくは1~3の整数、

z1, a2, c2, d2のうち少なくとも1つは1以上、

y1: 3~8の整数、

(a+b), (e+f+g), (k+l+m), (q+r+s), (w+x+y), (c1+d1), (g1+h1+i1+j1), (o1+p1), (s1+t1) ≥ 2、

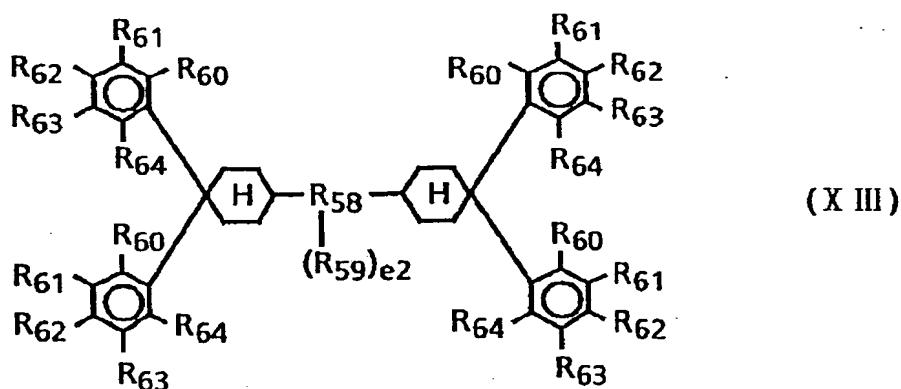
(j1+n1) ≤ 3、

(r+u), (w+z), (x+a1), (y+b1), (c1+e1), (d1+f1), (p1+r1), (t1+v1), (x1+w1) ≤ 4、但し一般式[V]の場合は(w+z), (x+a1) ≤ 5、

(a+c), (b+d), (e+h), (f+i), (g+j), (k+n), (l+o), (m+p), (q+t), (s+v), (g1+k1), (h1+l1), (i1+m1), (o1+q1), (s1+u1) ≤ 5、を表す。

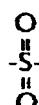
【0031】

【化9】

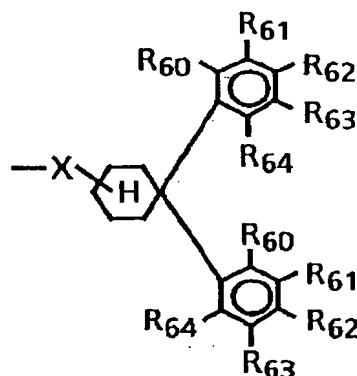


ここで、

R_{58} : 有機基、単結合、-S-、-SO- もしくは



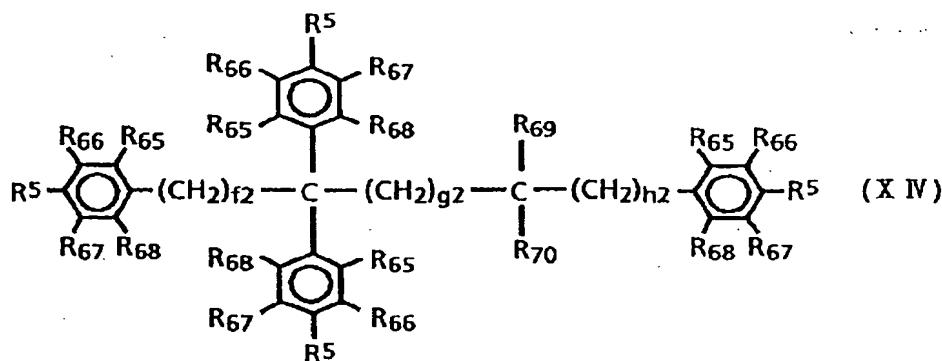
R_{59} : 水素原子、一価の有機基 もしくは



$R_{60} \sim R_{64}$: 同一でも異なっていても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、-O-R0-COO-A0基もしくは-O-B0基、但し、少なくとも2つは-O-R0-COO-A0基もしくは-O-B0基である、又、各4もしくは6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

X : 2価の有機基、
e2 : 0もしくは1、

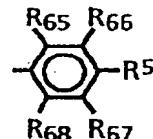
を表す。



ここで、

R₆₅~R₆₈: 同一でも異なっても良く水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基もしくはアルケニル基、但し、各4~6個の同一記号の置換基は同一の基でなくとも良い。

R₆₉, R₇₀ : 水素原子、アルキル基もしくは



R₅: 少なくとも2つは-O-R⁰-COO-A⁰基もしくは-O-B⁰基であり、その他は水素原子である。

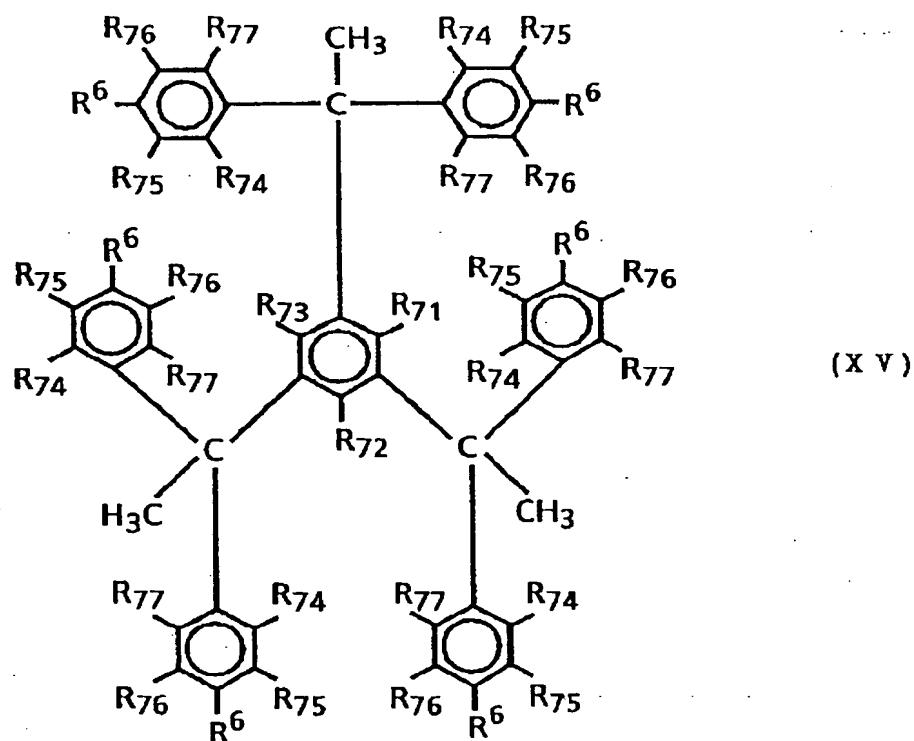
f₂, h₂ : 0もしくは1、

g₂ : 0もしくは1~4の整数、

を表す。

【0033】

【化11】



ここで、

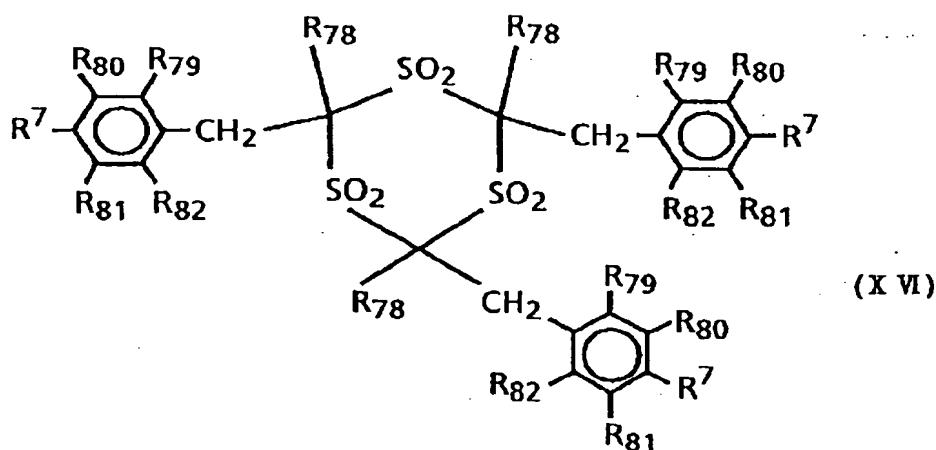
$R_{71} \sim R_{77}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキカルボニル基、アリールカルボニル基、アシロキシ基、アシル基、アラルキルオキシ基もしくはアリールオキシ基、但し、各6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い。

R^6 : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-A^0$ 基もしくは $-O-B^0$ 基であり、その他は水素原子である、

を表す。

【0034】

【化12】



ここで、

R₇₈:水素原子もしくはアルキル基、但し、全部同一でなく
ても良い、

R₇₉~R₈₂:水酸基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基
もしくはアルコキシ基、但し、各3個の同一記号の置換
基は同一の基でなくても良い、

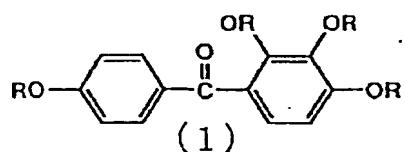
R⁷:少なくとも2つは-O-R⁰-COO-A⁰基もしくは-O-B⁰基で
あり、その他は水素原子である、

を表す。

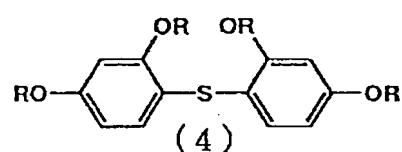
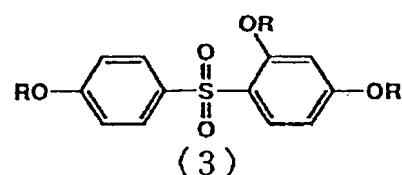
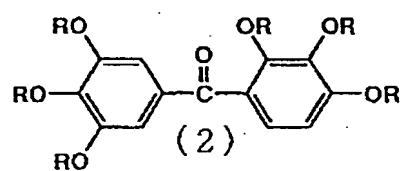
【0035】好ましい化合物骨格の具体例を以下に示
す。

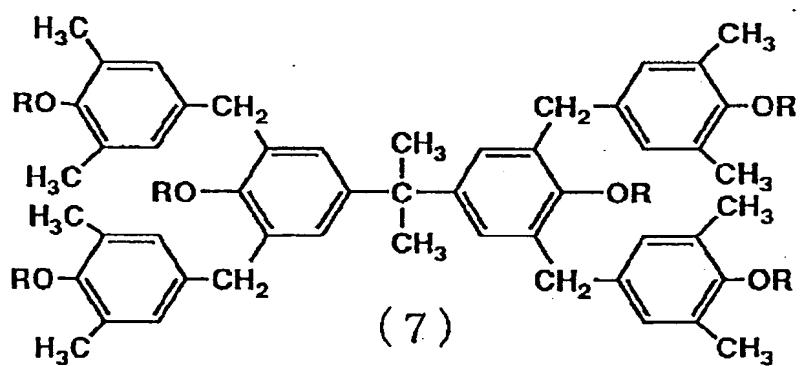
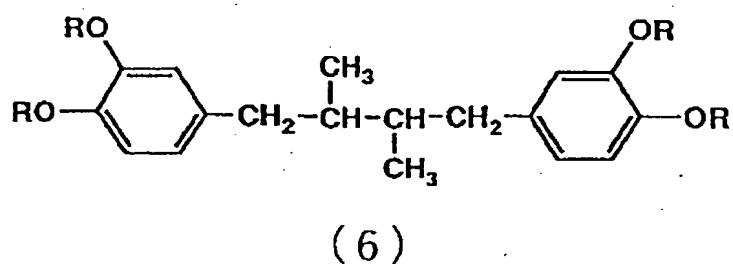
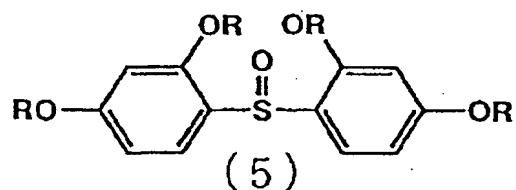
【0036】

【化13】



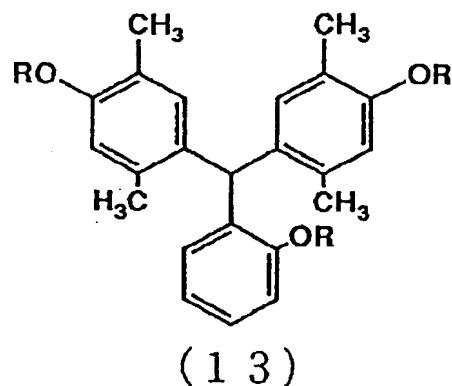
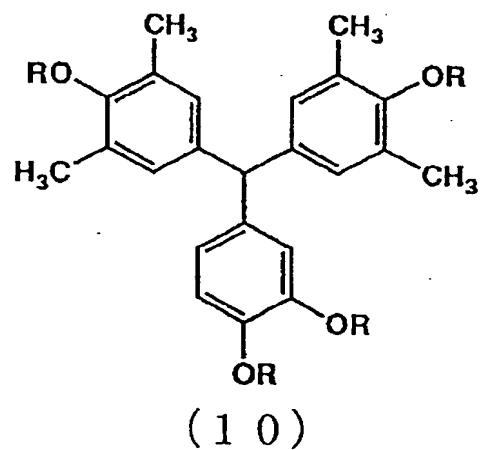
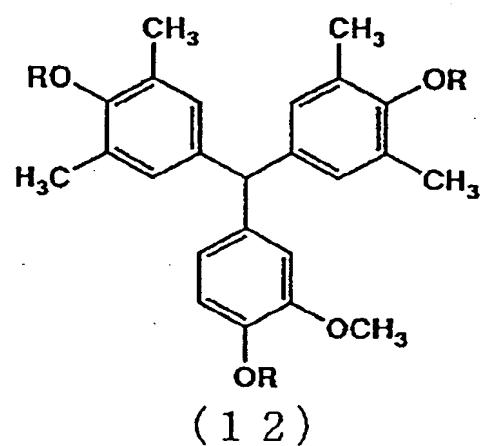
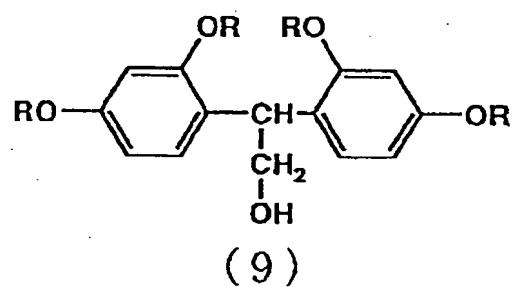
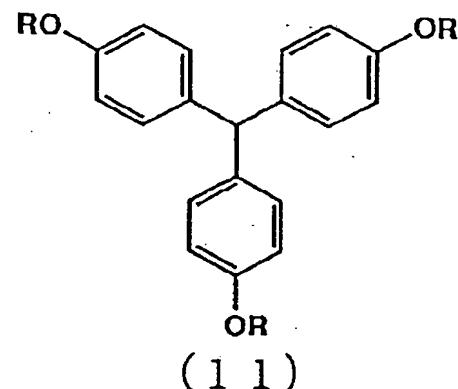
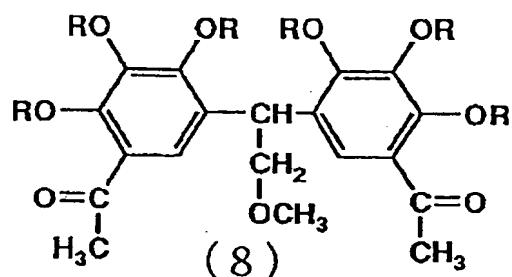
【0037】
【化14】





【0038】

【化15】

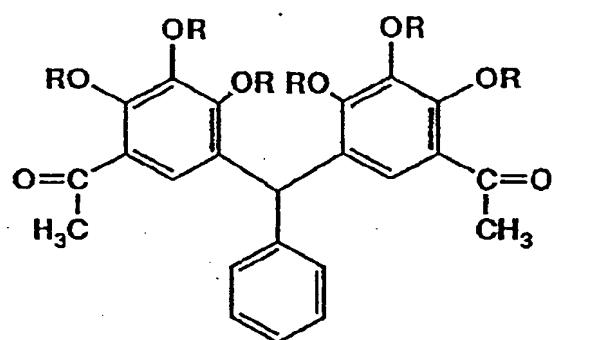


【0039】
【化16】

【0040】
【化17】

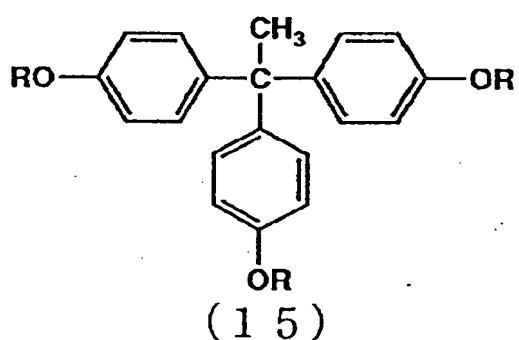
(18)

特開平06-051519

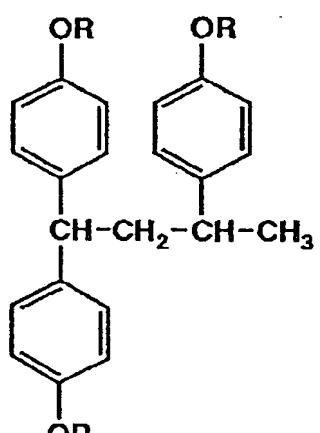


[0041]
[化18]

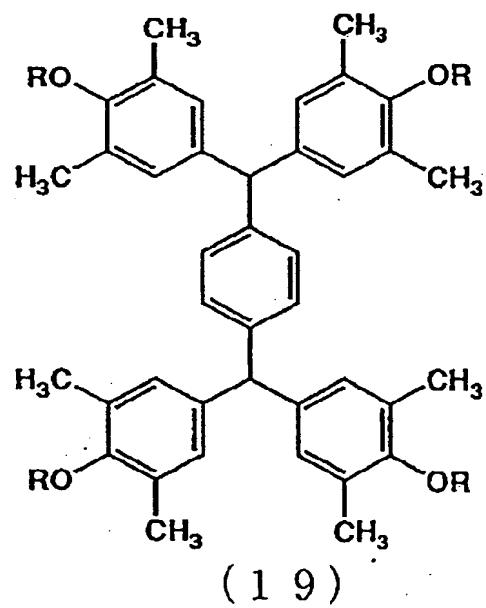
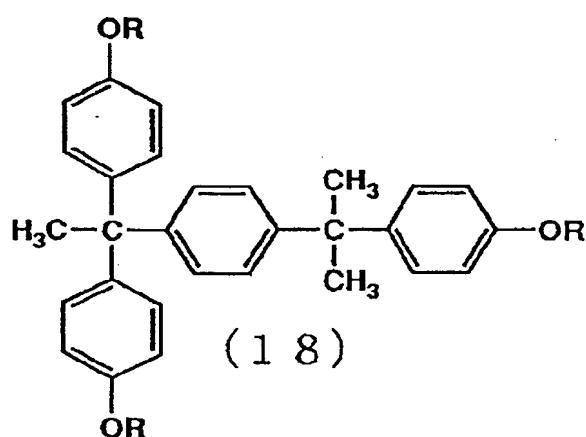
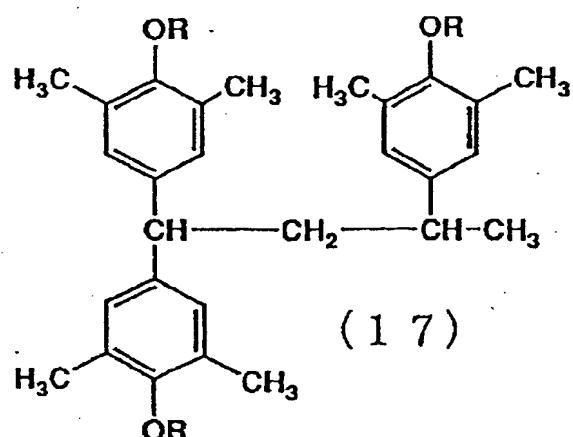
(14)



(15)

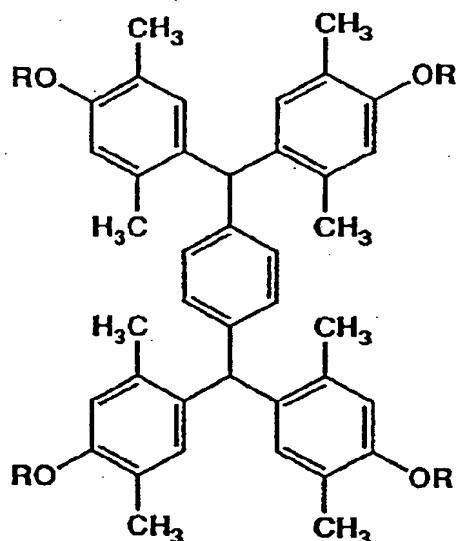


(16)

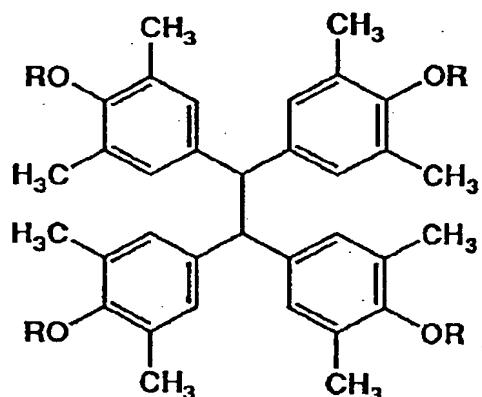


(20)

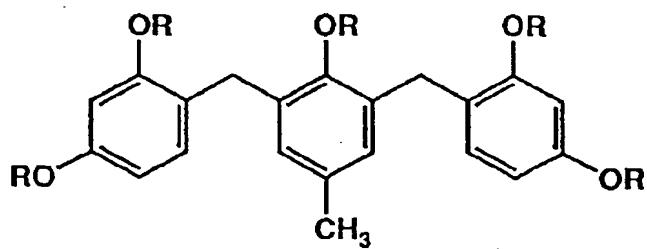
特開平06-051519



(20)



(21)



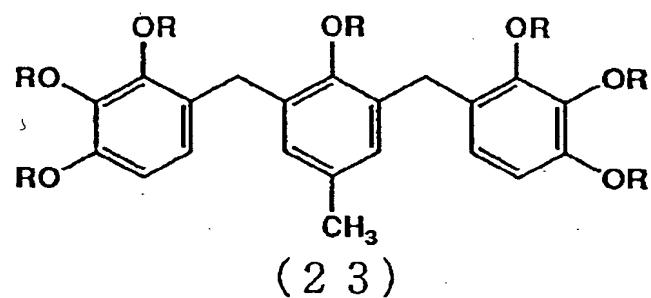
(22)

【0043】

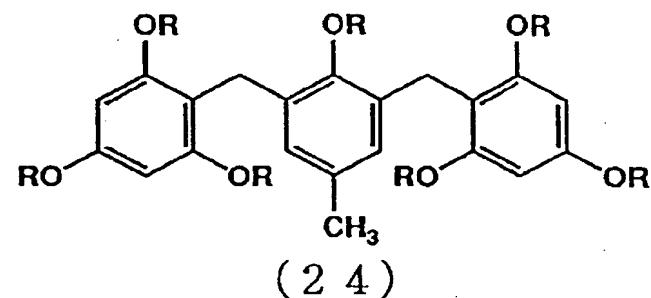
【化20】

(21)

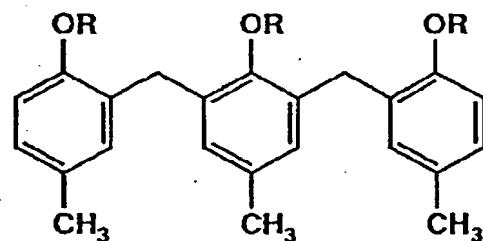
特開平06-051519



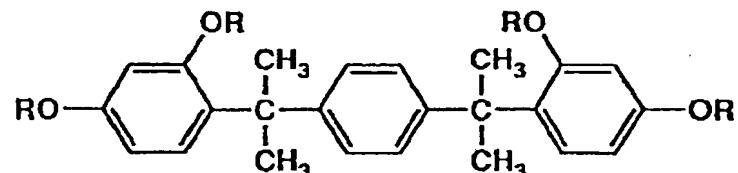
(23)



(24)



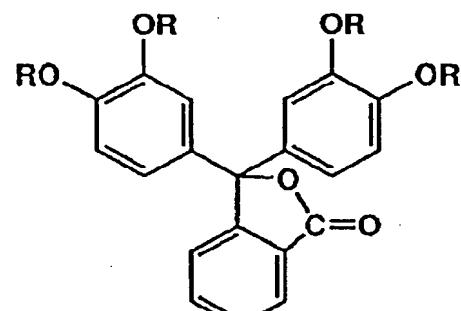
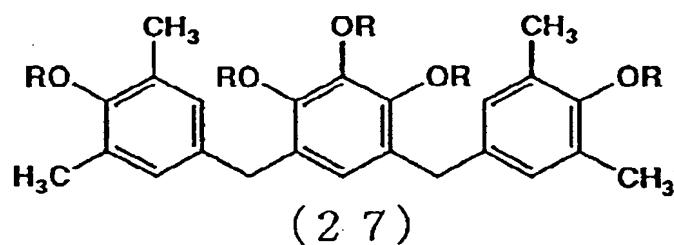
(25)



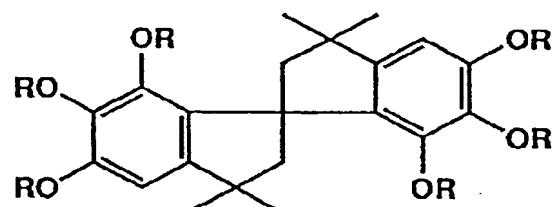
(26)

【0044】

【化2.1】



(28)



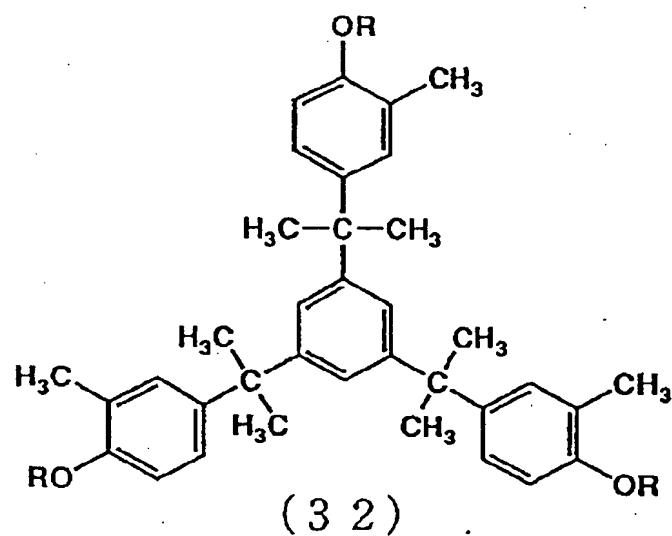
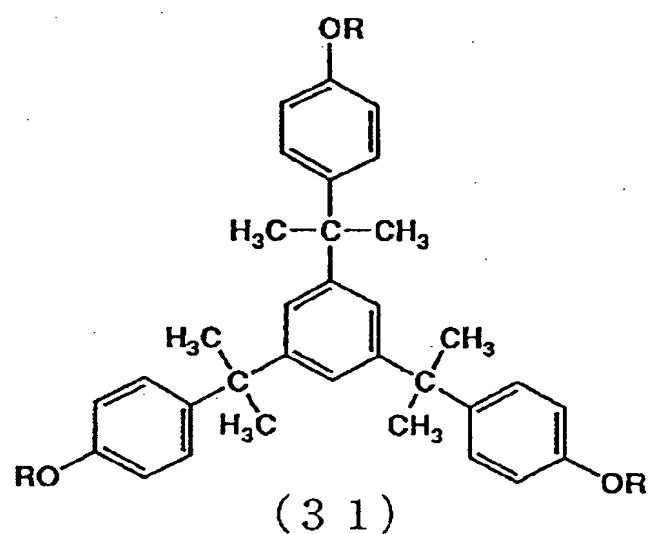
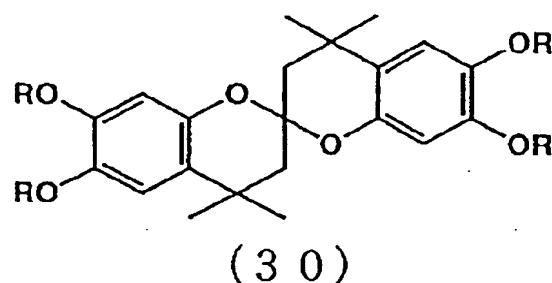
(29)

【0045】

【化22】

(23)

特開平06-051519

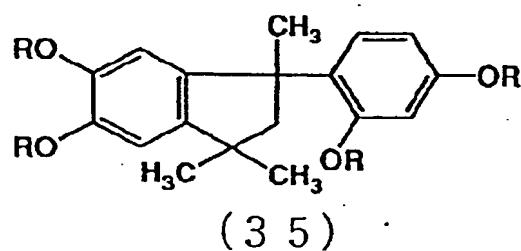
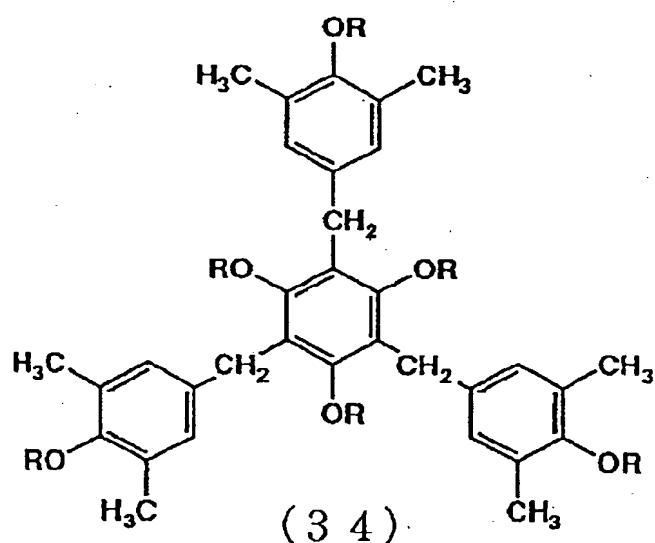
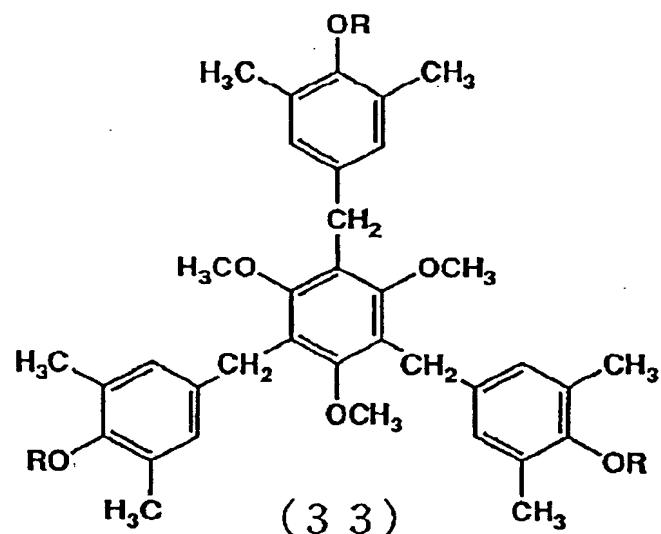


【0046】

【化23】

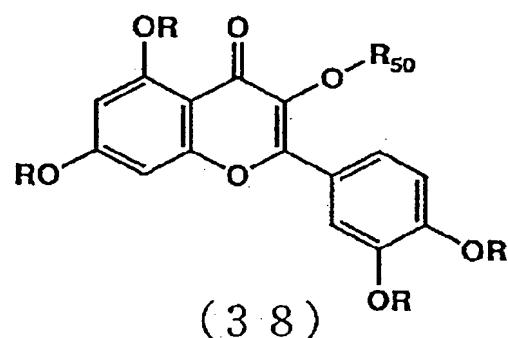
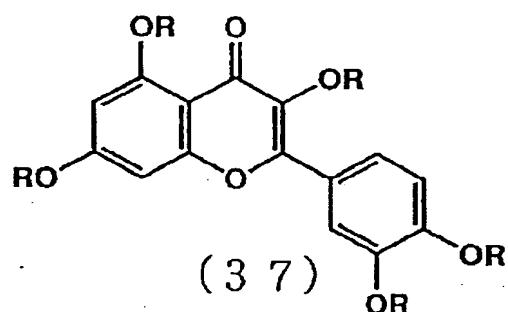
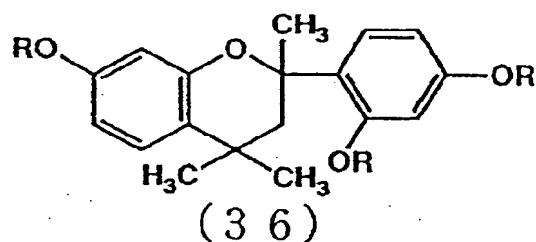
(24)

特開平06-051519

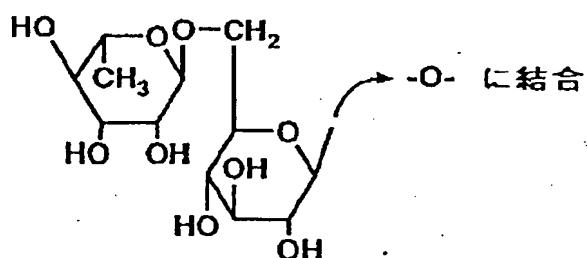


【0047】

【化24】

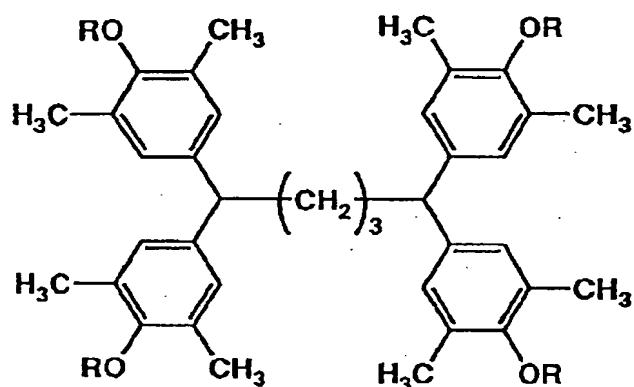
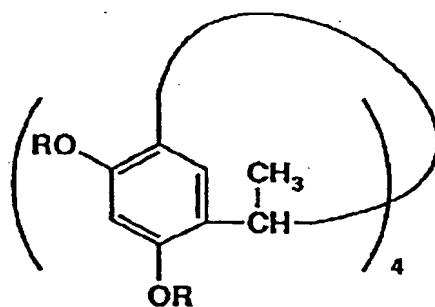


但し、R₅₀:

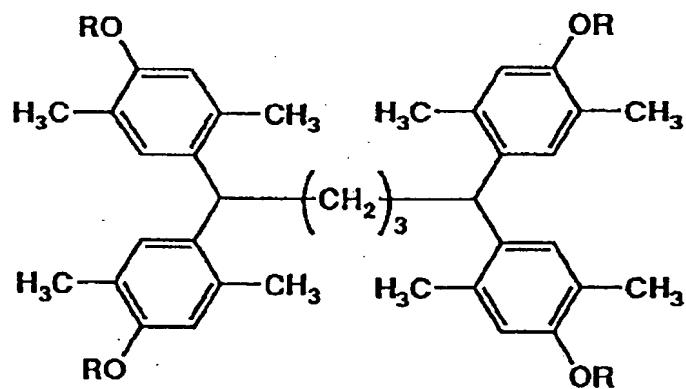


【0048】

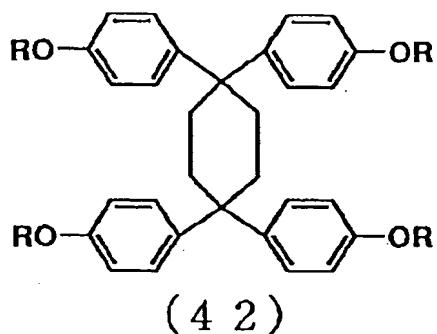
【化25】



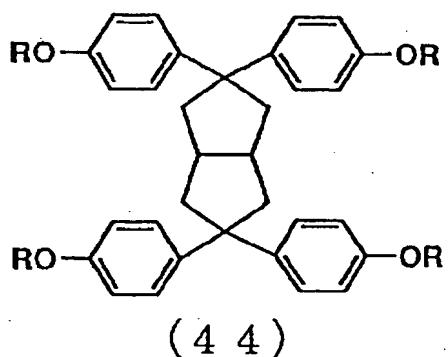
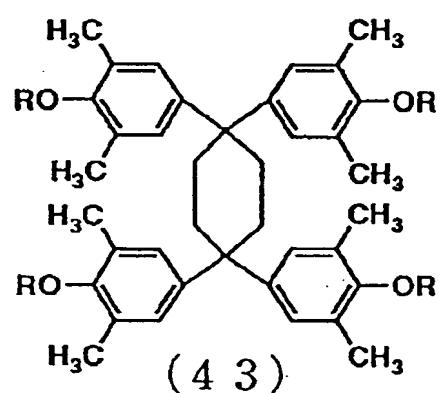
(40)

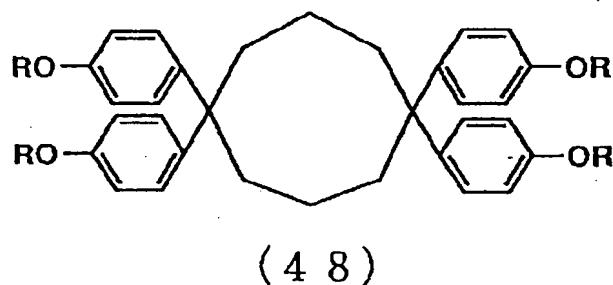
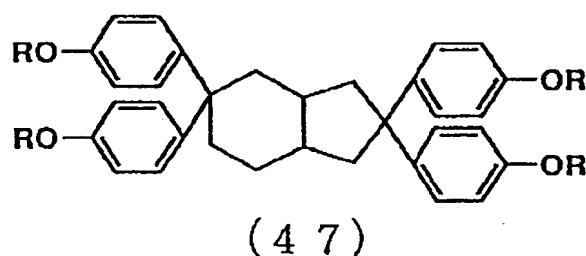
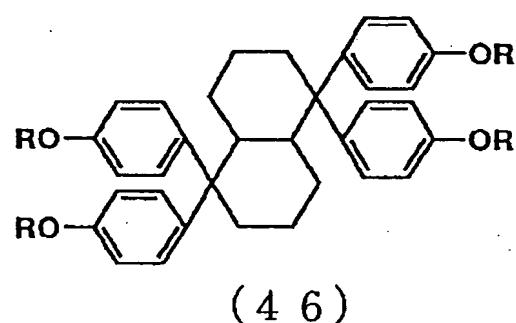
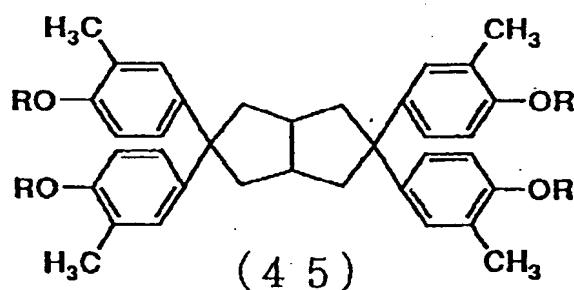


(41)

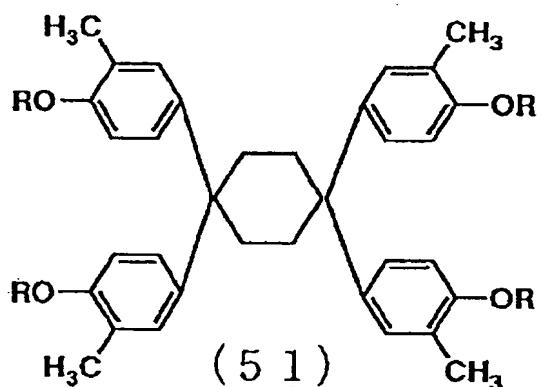
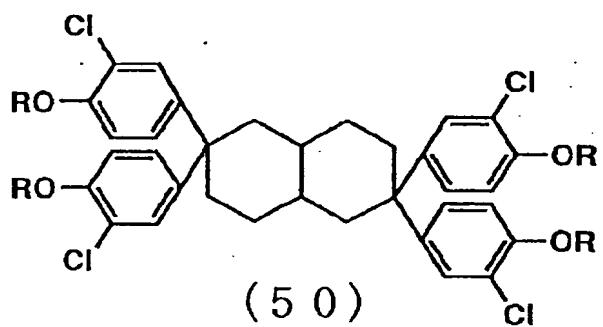
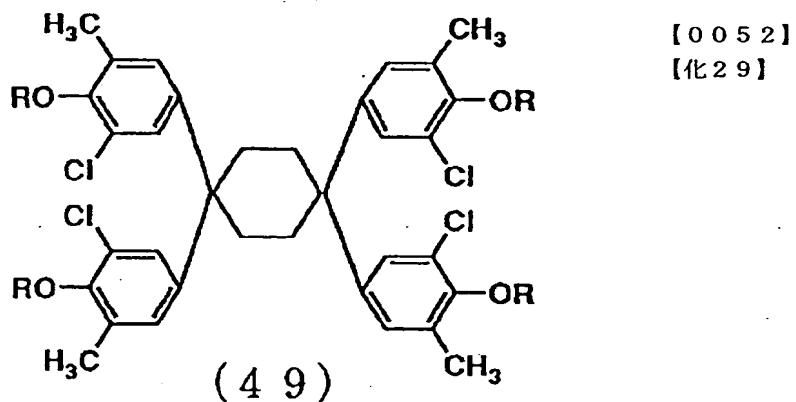


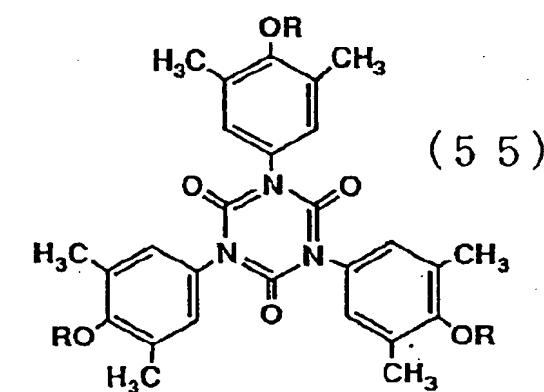
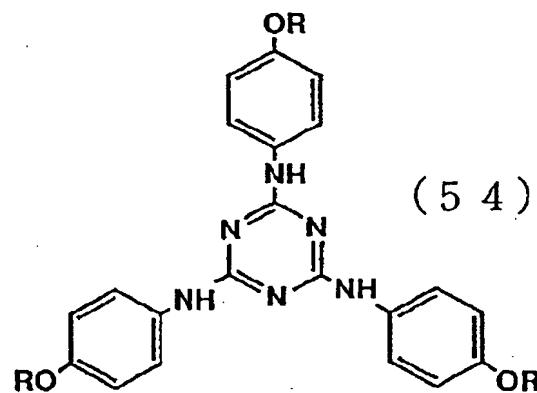
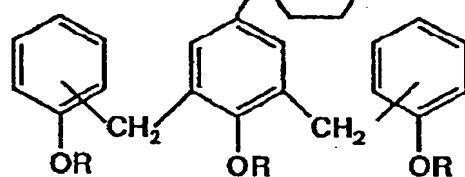
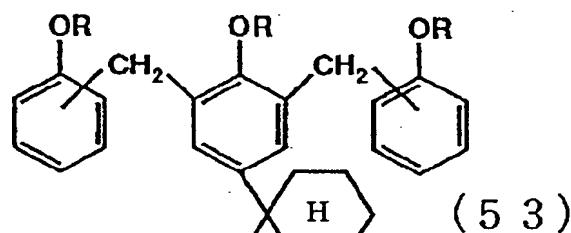
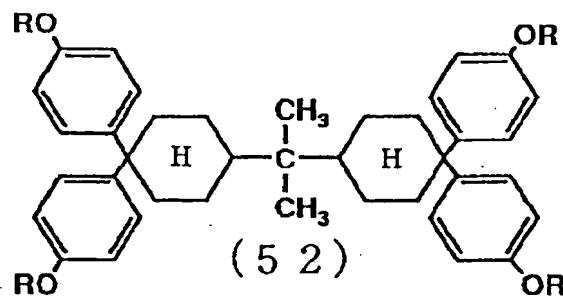
【0050】
【化27】





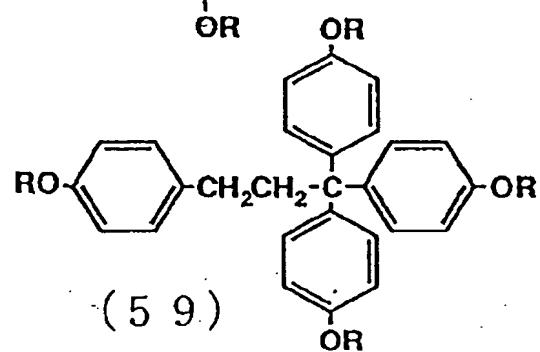
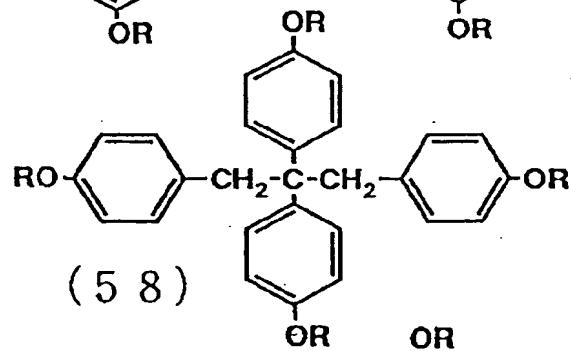
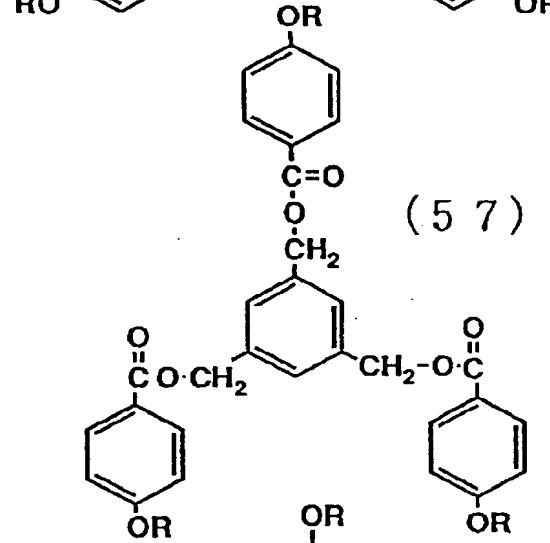
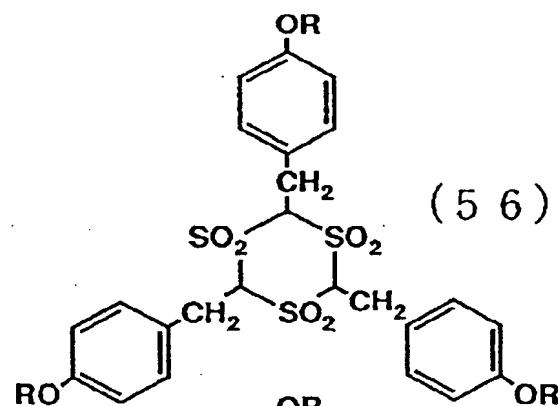
【0051】
【化28】

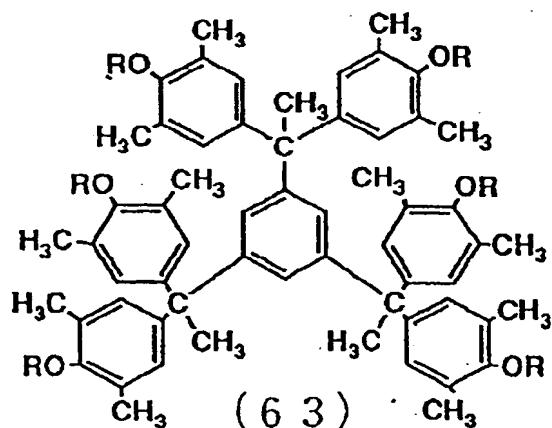
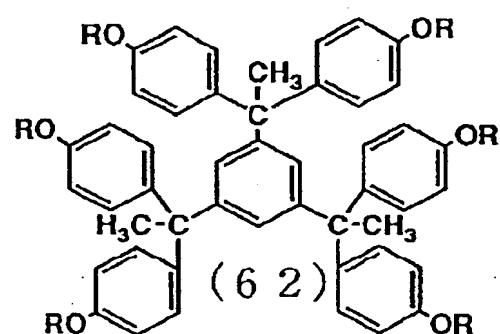
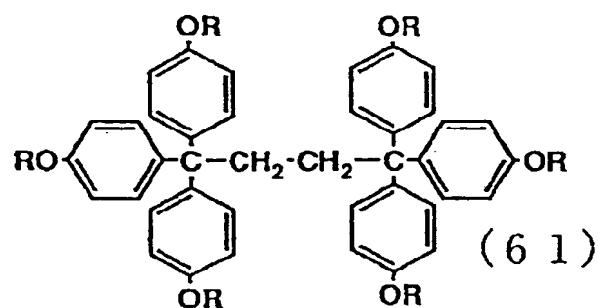
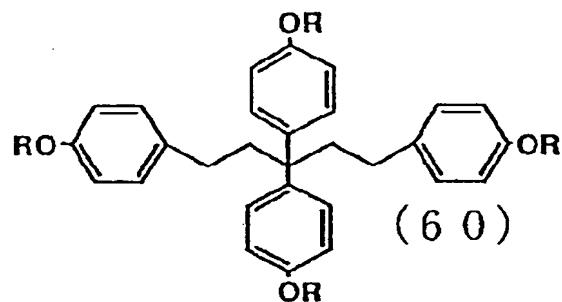




【0053】

【化30】

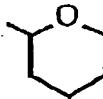




【0055】化合物(1)～(63)中のRは、水素原子、

【0056】
【化32】

$-\text{CH}_2\text{-COO-C(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{-COO-C}_4\text{H}_9^t$ 、
 $-\text{COO-C}_4\text{H}_9^t$ もしくは



【0057】を表す。但し、少なくとも2個、もしくは構造により3個は水素原子以外の基であり、各置換基Rは同一の基でなくても良い。

【0058】本発明(c)に用いられる化合物の添加量は、感光性組成物の全重量(溶媒を除く)を基準として3~50重量%であり、好ましくは5~35重量%の範囲である。

【0059】(B)アルカリ可溶性樹脂(本発明(a)の化合物)

本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトニピロガロール樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、ポリヒドロキシスチレンの一部O-アルキル化物もしくはO-アシル化物、スチレン-無水マレイン酸共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及びポリヒドロキシスチレンである。該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0060】所定のモノマーとしては、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール等のクレゾール類、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、2, 3-キシレノール等のキシレノール類、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-エチルフェノール、p-t-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、3, 5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、m-エトキシフェノール、p-エトキシフェノール、m-プロポキシフェノール、p-プロポキシフェノール、m-ブトキシフェノール、p-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、o-クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0061】アルデヒド類としては、例えばホルムアル

デヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブロビルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルブロビルアルデヒド、 β -フェニルブロビルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、o-ニトロベンズアルデヒド、m-ニトロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、p-エチルベンズアルデヒド、p-n-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。これらのアルデヒド類は、単独もしくは2種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

【0062】こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、1, 000~30, 000の範囲であることが好ましい。1, 000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、30, 000を越えると現像速度が小さくなってしまう。特に好適なのは2, 000~20, 000の範囲である。ここで、重量平均分子量はゲルバーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

【0063】本発明に於けるこれらのアルカリ可溶性樹脂は2種類以上混合して使用しても良い。アルカリ可溶性樹脂の使用量は、感光性組成物の全重量(溶媒を除く)を基準として、50~97重量%、好ましくは60~90重量%である。

【0064】(C)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(本発明(b)の化合物)

本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。たとえばS.I.Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974)、T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4, 069, 055号、同4, 069, 056号、同Re 27, 992号、特願平3-140, 140号等に記載のア

ンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 24 68 (1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing AS IA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4, 069, 055号、同4, 069, 056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104, 143号、米国特許第339, 049号、同第410, 201号、特開平2-150, 848号、特開平2-296, 514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J., 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370, 693号、同3, 902, 114号同233, 567号、同297, 443号、同297, 442号、米国特許第4, 933, 377号、同161, 811号、同410, 201号、同339, 049号、同4, 76 0, 013号、同4, 734, 444号、同2, 833, 827号、獨国特許第2, 904, 626号、同3, 604, 580号、同3, 604, 581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing AS IA, p478 Tokyo, Oct (1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3, 905, 815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-2 39736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26 (1986)、T. P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007 (1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377 (1896)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753 (1987)、E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985)、Q. Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987)、B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., 3571 (1965)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695 (1975)、M. Rudinstei et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975)、J. W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988)、S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191 (1985)、H. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem.

Commun., 532 (1972)、S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799 (1985)、E. Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988)、欧州特許第0290, 750号、同046, 083号、同156, 535号、同271, 851号、同0, 388, 343号、米国特許第3, 901, 710号、同4, 181, 531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のO-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45 (1983)、Akzo, H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199, 672号、同84515号、同199, 672号、同044, 115号、同0101, 122号、米国特許第618, 564号、同4, 371, 605号、同4, 431, 774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げができる。

【0065】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586 (1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218 (1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625 (1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163 (1972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979)、米国特許第3, 849, 137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

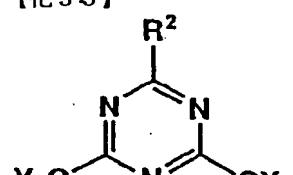
【0066】さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3, 779, 778号、欧州特許第126, 712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0067】上記活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

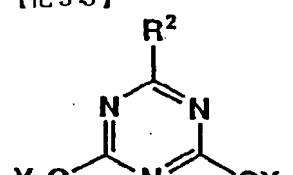
(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG 1) で表されるオキソゾール誘導体または一般式 (PAG 2) で表されるS-トリアジン誘導体。

【0068】

【化33】



(PAG1)



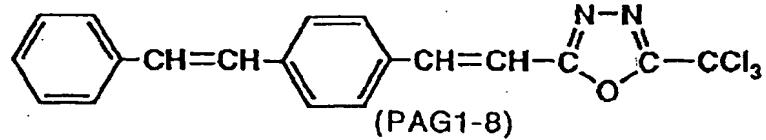
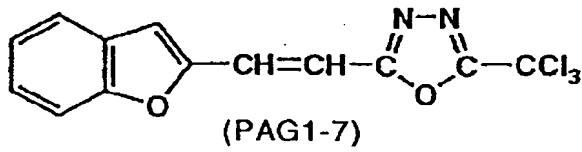
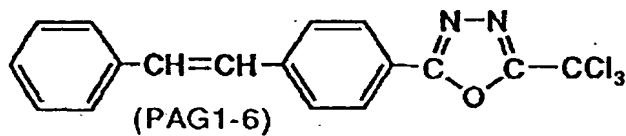
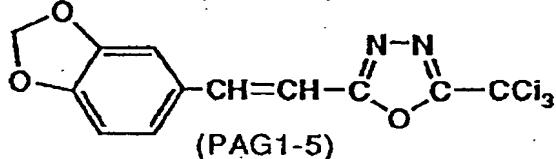
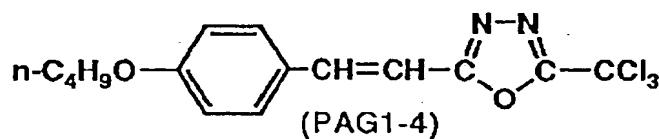
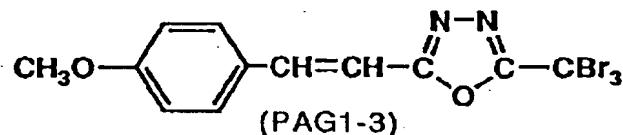
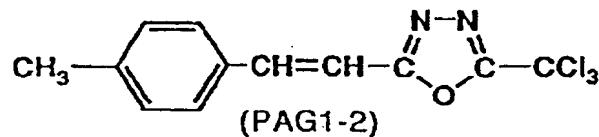
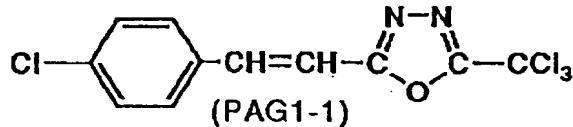
(PAG2)

【0069】式中、R¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-CY₃をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には

以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

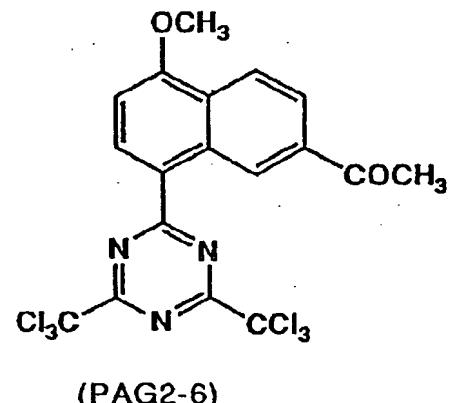
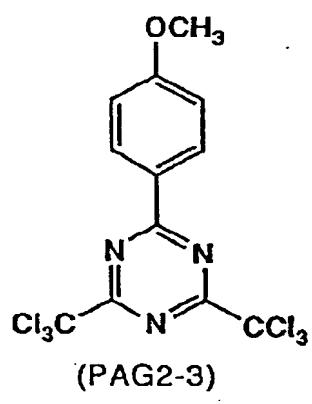
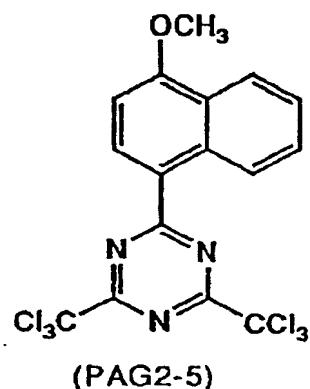
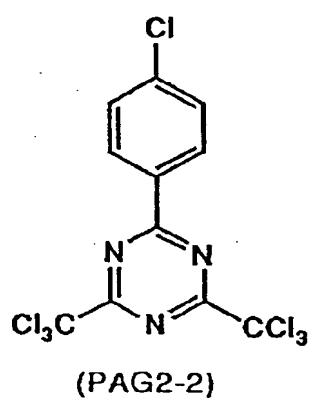
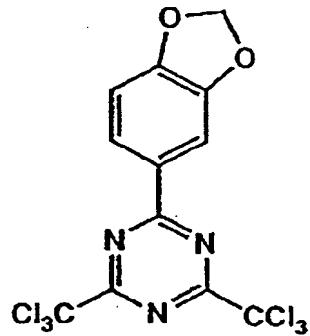
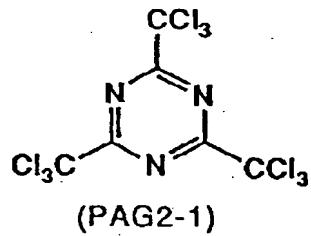
【0070】

【化34】



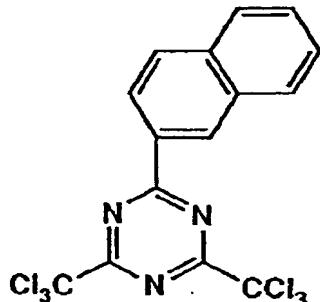
【0071】

【化35】

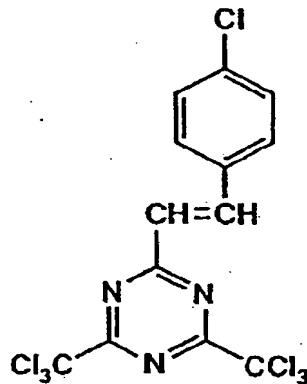


【0072】

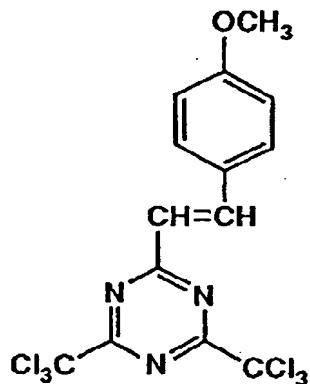
【化36】



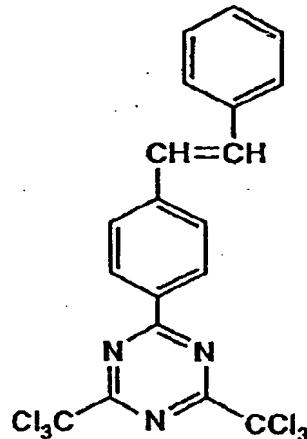
(PAG2-7)



(PAG2-9)



(PAG2-8)

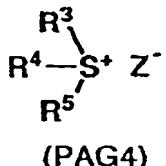
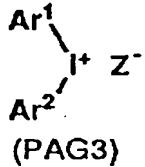


(PAG2-10)

【0073】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0074】

【化37】



【0075】ここで式 Ar¹、Ar²は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカブト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0076】R³、R⁴、R⁵は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル

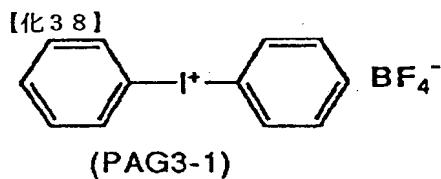
基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基である。

【0077】Z⁻は対アニオンを示し、例えばBF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆²⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻等のパーカルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタカルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の総合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

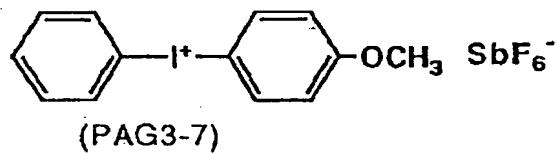
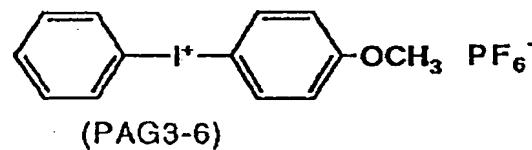
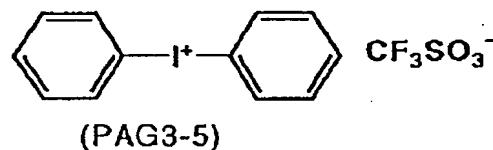
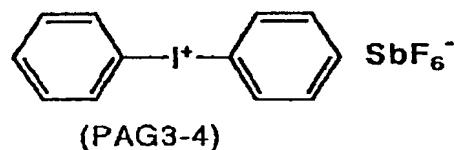
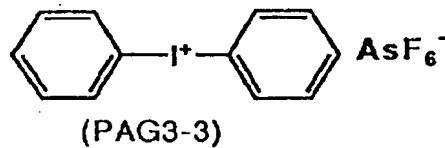
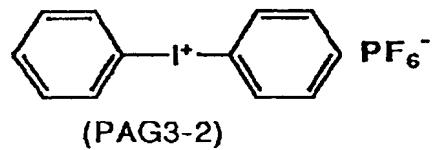
【0078】またR³、R⁴、R⁵のうちの2つおよびAr¹、Ar²はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

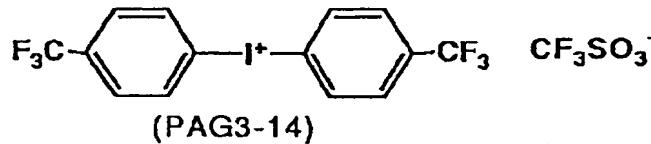
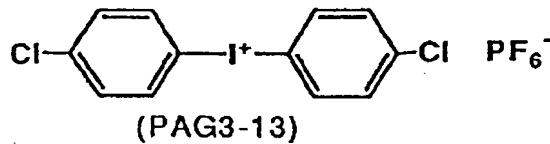
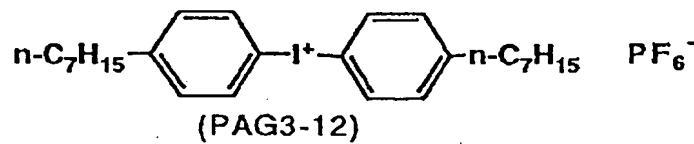
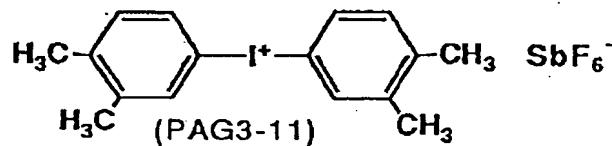
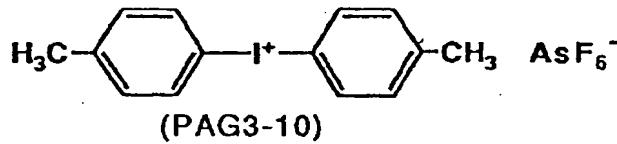
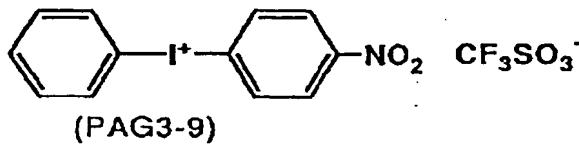
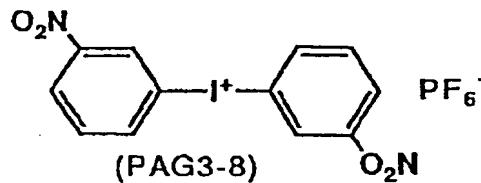
【0079】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0080】



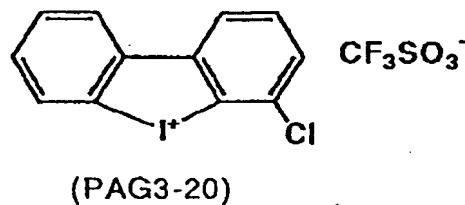
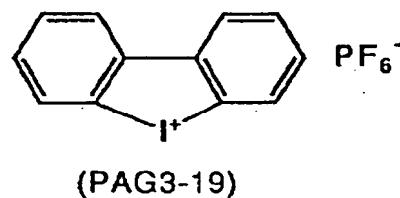
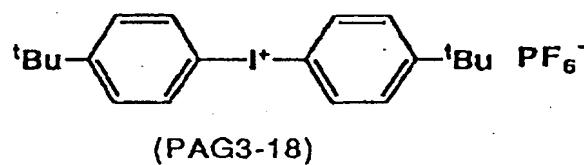
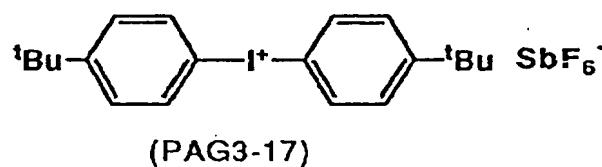
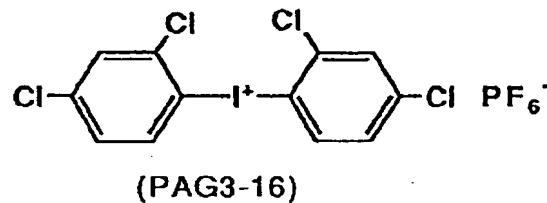
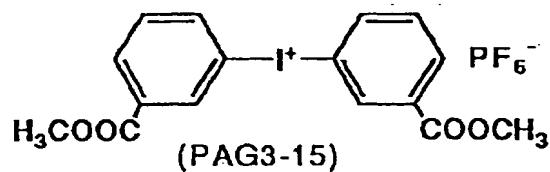
【0081】
【化39】





(40)

特開平06-051519

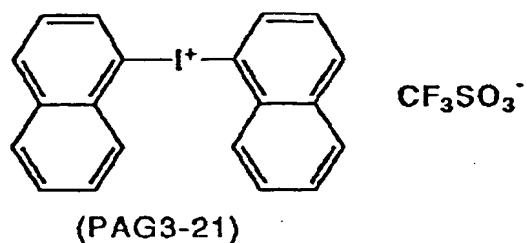


【0083】

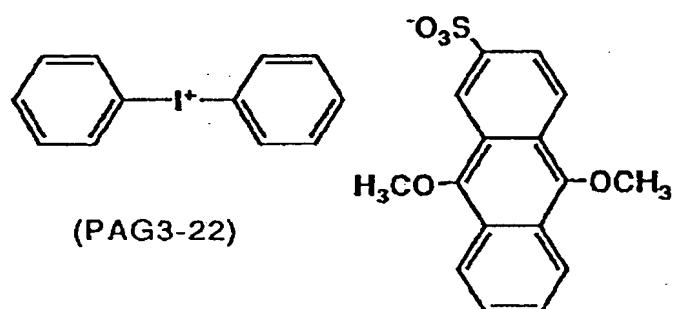
【化41】

(41)

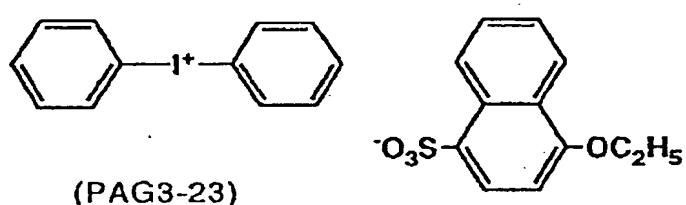
特開平06-051519



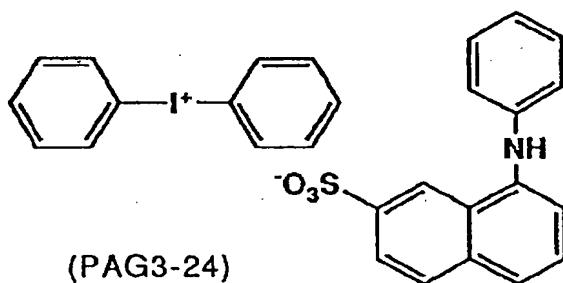
(PAG3-21)



(PAG3-22)



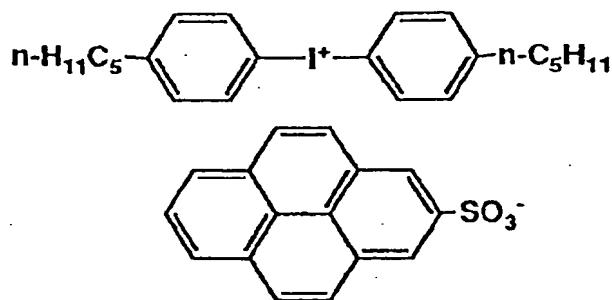
(PAG3-23)



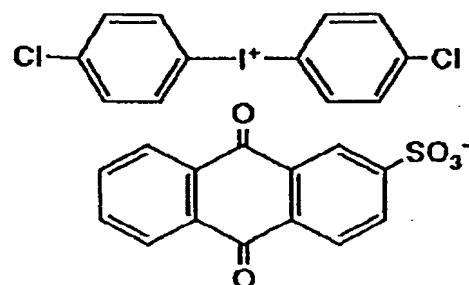
(PAG3-24)

【化42】

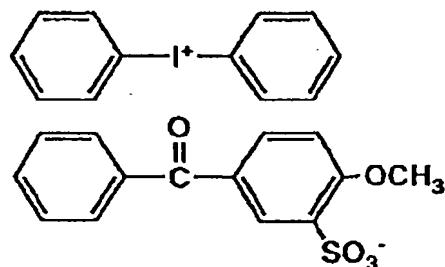
【0084】



(PAG3-25)

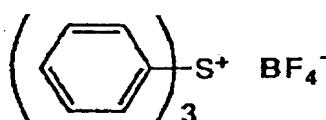


(PAG3-26)



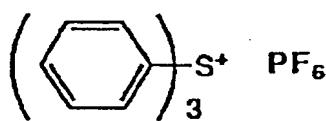
(PAG3-27)

【0085】
【化43】

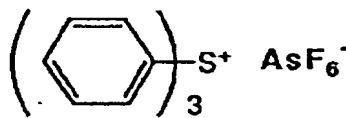


(PAG4-1)

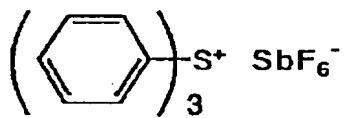
【0086】
【化44】



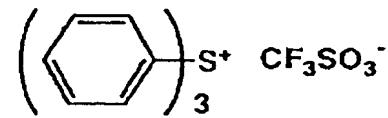
(PAG4-2)



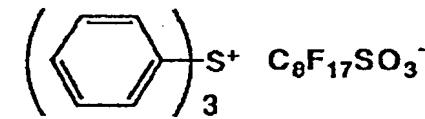
(PAG4-3)



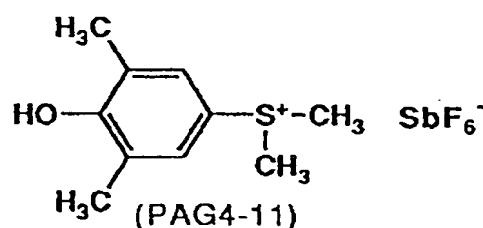
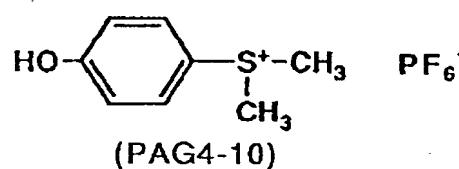
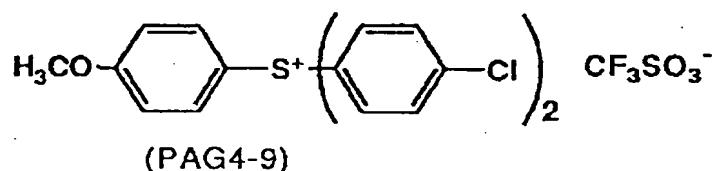
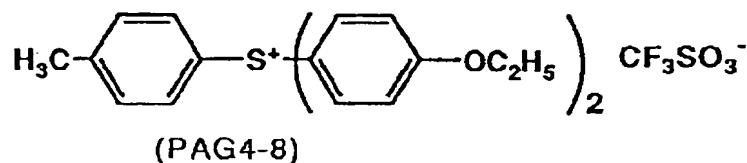
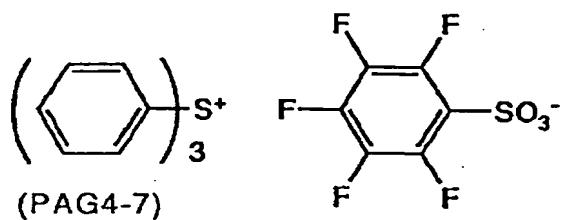
(PAG4-4)



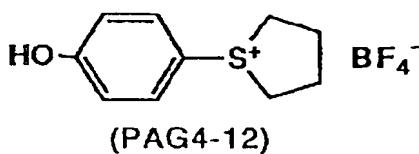
(PAG4-5)



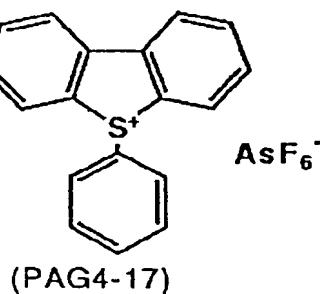
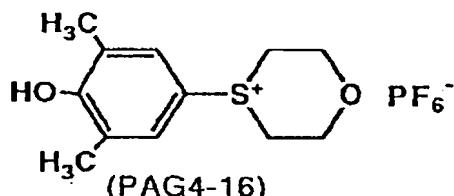
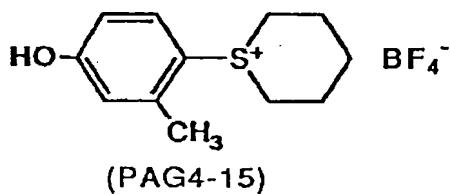
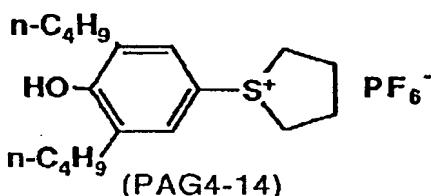
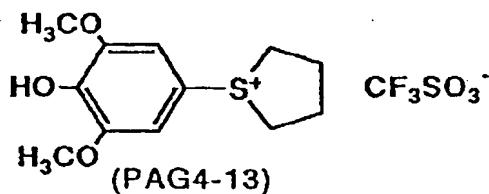
(PAG4-6)

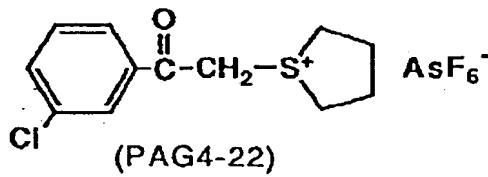
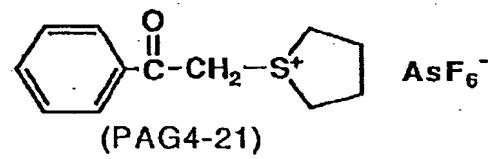
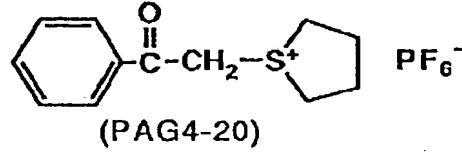
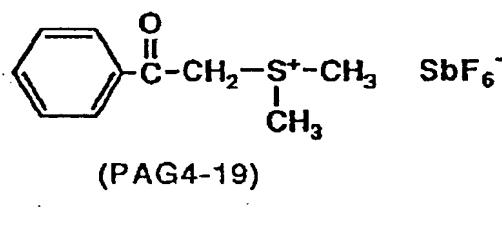
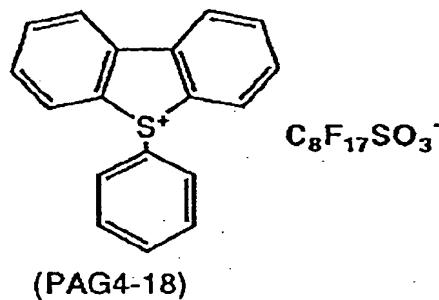


【0087】
【化45】



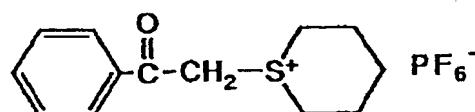
【0088】
【化46】



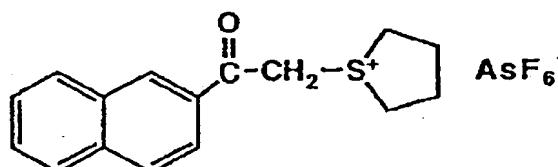


【0089】

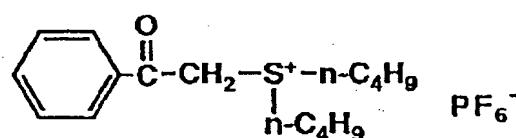
【化47】



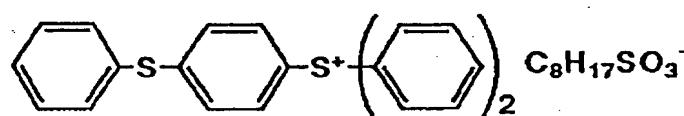
(PAG4-23)



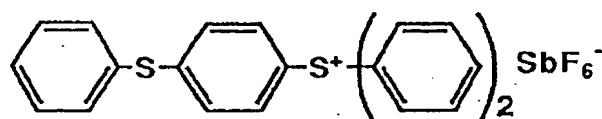
(PAG4-24)



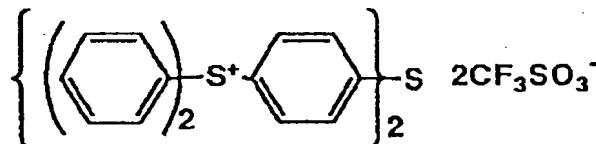
(PAG4-25)



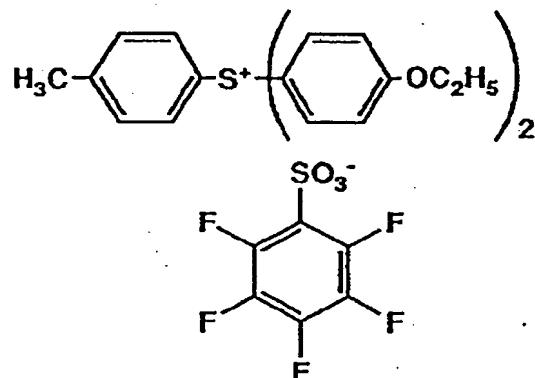
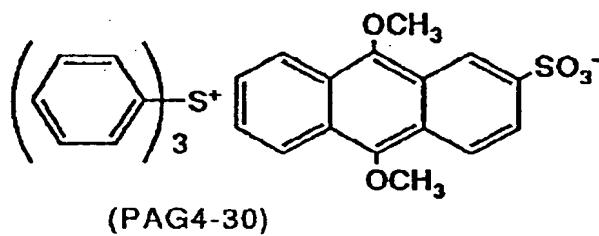
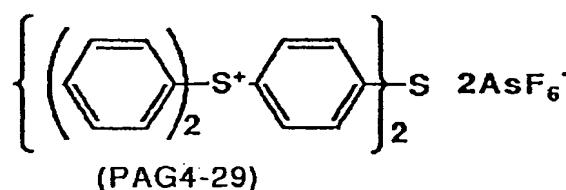
(PAG4-26)



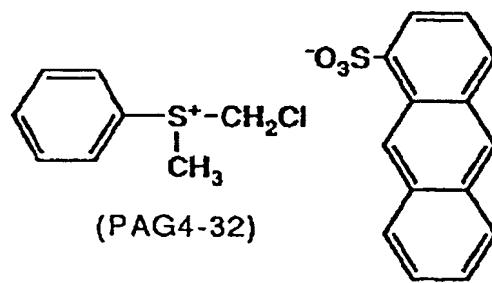
(PAG4-27)



(PAG4-28)

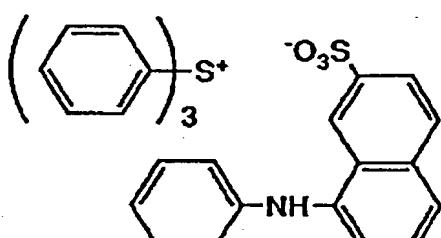
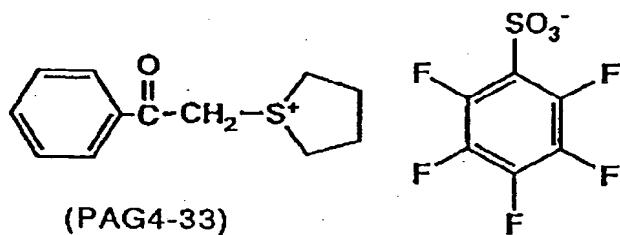


(PAG4-31)



【0091】

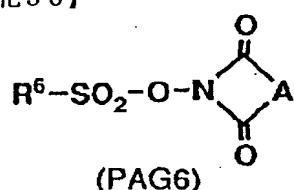
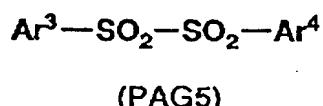
【化49】



【0092】一般式 (PAG3)、(PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、たとえば J. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethas et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Amer. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0093】(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

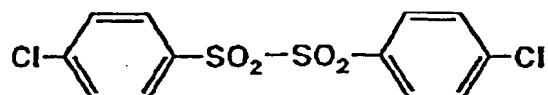
【0094】
【化50】



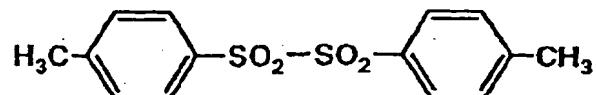
【0095】式中 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^6 は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基

を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

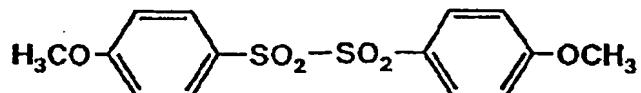
【0096】
【化51】



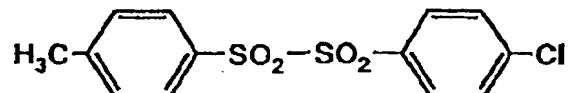
(PAG5-1)



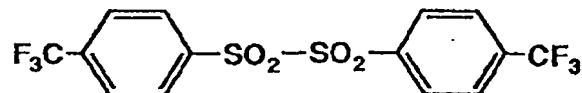
(PAG5-2)



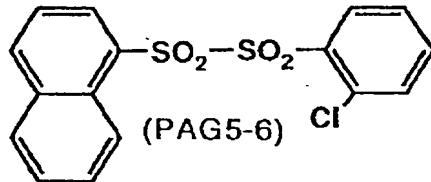
(PAG5-3)



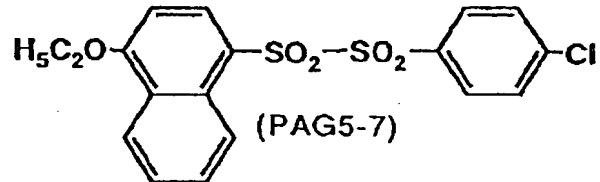
(PAG5-4)



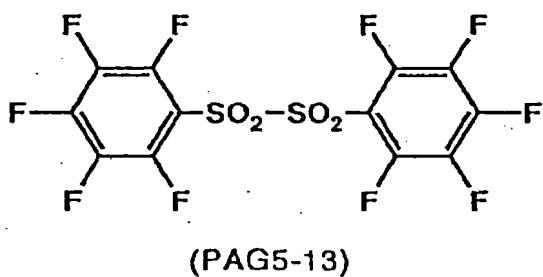
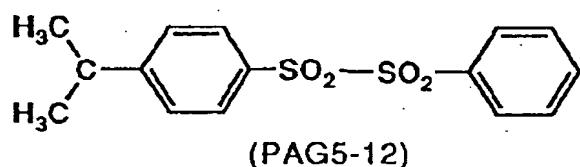
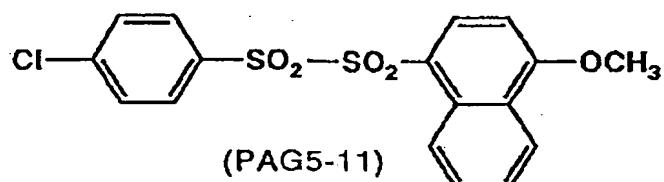
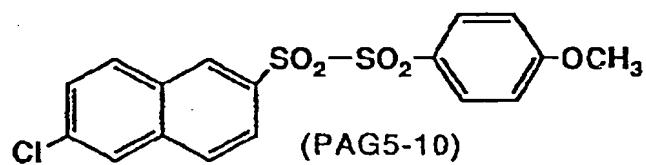
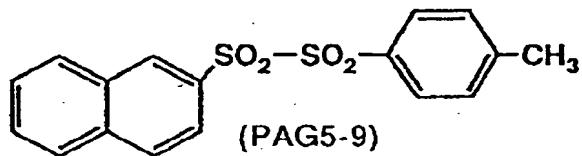
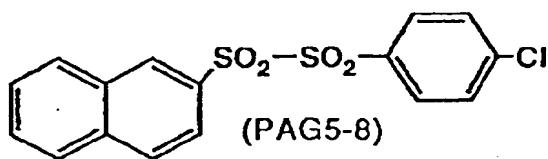
(PAG5-5)



(PAG5-6)

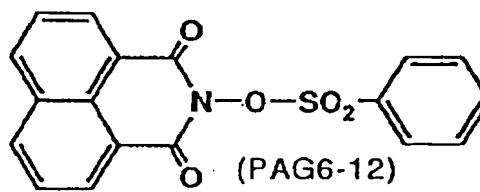
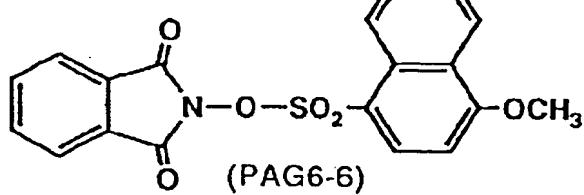
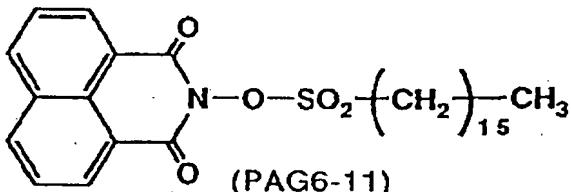
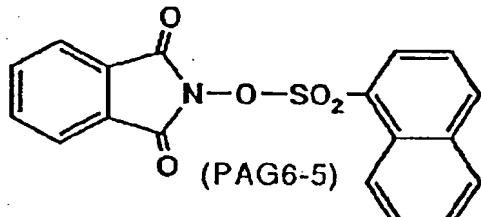
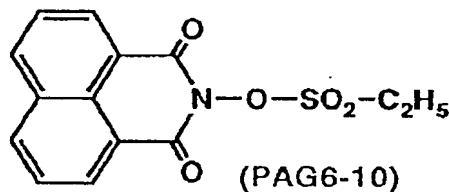
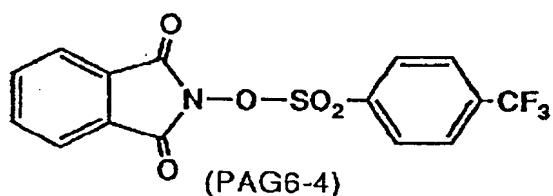
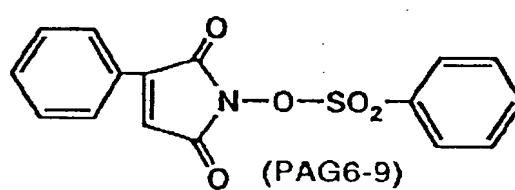
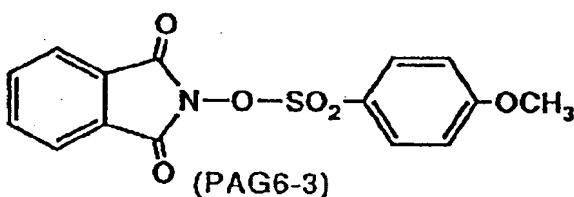
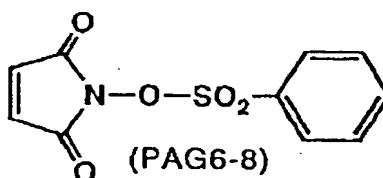
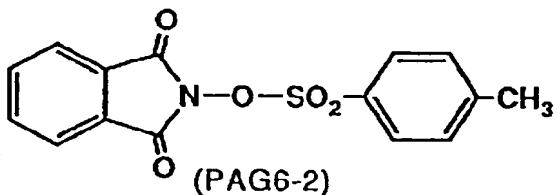
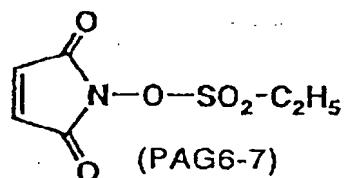
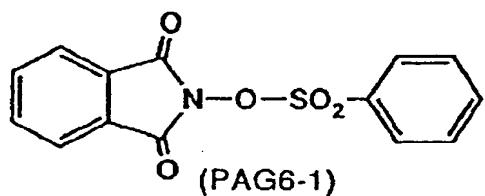


(PAG5-7)



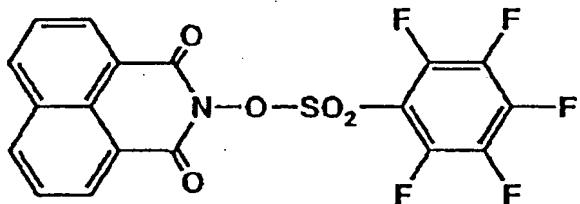
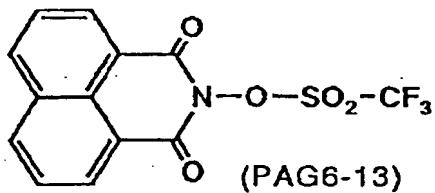
【0098】

【化53】

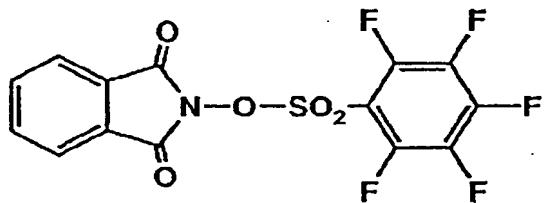


【0099】
【化54】

【0100】
【化55】



(PAG6-14)



(PAG6-15)

【0101】これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、感光性組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として通常0.01～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の範囲で使用される。

【0102】本発明の感光性組成物には必要に応じて、更に染料、顔料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物などを含有させることができる。好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルー-BOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業株式会社製）、クリスタルバイオレット（C I 42555）、メチルバイオレット（C I 42535）、ローダミンB（C I 45170B）、マラカイトグリーン（C I 42000）、メチレンブルー（C I 52015）等を挙げることができる。

【0103】さらに、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の感光性組成

物をiまたはg線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p,p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p,p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9,10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン1,2-ベンズアンスラキノン、3-メチル-1,3-ジアザ-1,9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1,2-ナフトキノン、3,3'-カルボニルビス(5,7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。

【0104】本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0105】上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシ

エチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171, F173(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430, FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシリサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフローNo. 75, No. 95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0106】上記感光性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーテー等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ペークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0107】本発明の感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適定量添加して使用することもできる。以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0108】

【実施例】

【溶解阻止剤化合物の合成例-1】 $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン20gをテトラヒドロラン400mlに溶解した。この溶液に窒素雰囲気下でtert-ブチカルボキシル14gを加え、室温にて10分間攪拌後、ジ-tert-ブチルジカルボネート29.2gを加えた。室温下、3時間反

応させ、反応液を氷水に注ぎ、生成物を酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を更に水洗浄し、乾燥させた後溶媒を留去した。得られた結晶性の固体を再結晶後(ジエチルエーテル)、乾燥させ、化合物例(31:Rは全てt-BOC基)25.6gを得た。

【0109】【溶解阻止剤化合物の合成例-2】 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン20gをジエチルエーテル400mlに溶解した。この溶液に窒素雰囲気下で3,4-ジヒドロ-2H-ビラン31.6g、触媒量の塩酸を加え、リフラックス下24時間反応させた。反応終了後、少量の水酸化ナトリウムを加え濾過した。濾液の溶媒を留去し、得られた生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、乾燥させ、化合物例(31:Rは総てTHP基)を得た。

【0110】【溶解阻止剤化合物の合成例-3】 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン19.2g(0.040モル)のN,N-ジメチルアセトアミド120ml溶液に、炭酸カリウム21.2g(0.15モル)、更にブロモ酢酸t-ブチル27.1g(0.14モル)を添加し、120°Cにて7時間攪拌した。その後反応混合物を水1.5lに投入し、酢酸エチルにて抽出した。硫酸マグネシウムにて乾燥後、抽出液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー(担体:シリカゲル、展開溶媒:酢酸エチル/n-ヘキサン=3/7(体積比))にて精製した結果淡黄色粘稠固体30gを得た。NMRにより、これが化合物例(31:Rは総て-CH₂COOC₄H₉t基)であることを確認した。

【0111】【溶解阻止剤化合物の合成例-4】1-[α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α, α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン42.4g(0.10モル)をN,N-ジメチルアセトアミド300mlに溶解し、これに炭酸カリウム49.5g(0.35モル)、及びブロモ酢酸クミルエステル84.8g(0.33モル)を添加した。その後、120°Cにて7時間攪拌した。反応混合物をイオン交換水2lに投入し、酢酸にて中和した後、酢酸エチルにて抽出した。酢酸エチル抽出液を濃縮し、合成例[3]と同様に精製し、化合物例(18:Rは総て-CH₂COOC(CH₃)₂C₆H₅基)70gを得た。

【0112】【溶解阻止剤化合物の合成例-5】 $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -ヘキサキス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリエチルベンゼン14.3g(0.020モル)のN,N-ジメチルアセトアミド120ml溶液に、炭酸カリウム21.2g(0.15モル)、更にブロモ酢酸t-ブチル27.1g(0.14モル)を添加し、120°Cにて7時間攪拌した。その後、反応混合物を水1.5lに投入し、酢酸エチルにて抽出した。硫酸マグネシウムにて乾燥後、抽出液を濃縮し、カ

ラムクロマトグラフイー（担体：シリカゲル、展開溶媒：酢酸エチル/n-ヘキサン=2/8（体積比）にて精製した結果、淡黄色粉体24gを得た。NMRにより、これが化合物例（62:Rは総て-CH₂-COO-C₄H₉t基）であることを確認した。

【0113】〔溶解阻止剤化合物の合成例-6〕α, α', α''-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン20g(0.042モル)をテトラヒドロフラン(THF)400mlに溶解した。この溶液に窒素雰囲気下でt-ブトキシカリウム9.3g(0.083モル)を加え、室温にて10分間攪拌後、ジ-t-ブチルジカルボネート19.5g(0.087モル)を加えた。室温下、3時間反応させ、反応液を氷水に注ぎ、生成物を酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル抽出液を濃縮し、カラムクロマトグラフイー（担体：シリカゲル、展開溶媒：酢酸エチル/n-ヘキサン=1/5（体積比）にて分別精製した結果、化合物例（31:2個のRはt-BOC基、1個のRは水素原子）10gを得た。

【0114】〔溶解阻止剤化合物の合成例-7〕α, α', α''-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン48.1g(0.10モル)をジメチルアセトアミド300mlに溶解し、これ

$$\begin{aligned} \text{NOV. 1 } m\text{-クレゾール}/p\text{-クレゾール} &= 60/40, \\ M_w &= 12,000 \\ \text{NOV. 2 } m\text{-クレゾール}/p\text{-クレゾール} &= 50/50, \\ M_w &= 8,700 \\ \text{NOV. 4 } m\text{-クレゾール}/p\text{-クレゾール}/3,5\text{-キシレノール} &= 25/50/28, \\ M_w &= 5,200 \\ \text{NOV. 5 } m\text{-クレゾール}/2,3,5\text{-トリメチルフェノール} &= 55/57, \\ M_w &= 5,800 \end{aligned}$$

【0117】上記で得られたノボラック樹脂(NO.V.3)20gをメタノール60gに完全に溶解した後、これに水30gを攪拌しながら徐々に加えて樹脂分を沈殿させた。上層をデカンテーションにより除去して沈殿した樹脂分を回収し、40℃に加熱して減圧下で24時間乾燥させてアルカリ可溶性ノボラック樹脂(NO.V.6)を得た。重量平均分子量は8000（ポリスチレン換算）であった。

【0118】m-クレゾール85g、p-クレゾール15g、37%ホルマリン水溶液53gを3つロフラスコに仕込み、110℃の油浴で加熱しながら良く攪拌し、酢酸亜鉛二水和物を2.4g加えて5時間加熱攪拌を行った。次いで、同じクレゾール混合物100gとホルマリン水溶液47gを続けて同じフラスコに仕込み更に加熱攪拌を1時間継続した後、温度を80℃に下げシュウ酸0.2gを添加した。再び、油浴の温度を110℃に保ち、還流状態で15時間反応させた。その後内容物を1%の塩酸を含む水にあけエチセルソルブアセテートで反応生成物を抽出した。次いでこれを真空蒸留器に移

に炭酸カリウム22.1g(0.16モル)、及びブロモ酢酸t-ブチル42.9g(0.22モル)を添加した。その後、120℃にて5時間攪拌した。反応混合物をイオン交換水2lに投入し、酢酸にて中和した後、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル抽出液を濃縮し、カラムクロマトグラフイー（担体：シリカゲル、展開溶媒：酢酸エチル/n-ヘキサン=1/5（体積比）にて分別精製した結果、化合物例（31:2個のRは-CH₂-COO-C₄H₉t基、1個のRは水素原子）10gを得た。

【0115】〔ノボラック樹脂の合成例〕m-クレゾール40g、p-クレゾール60g、37%ホルマリン水溶液49g及びシュウ酸0.13gを3つロフラスコに仕込み、攪拌しながら100℃まで昇温し15時間反応させた。その後温度を200℃まで上げ、徐々に5mmHgまで減圧して、水、未反応のモノマー、ホルムアルデヒド、シュウ酸等を除去した。次いで溶融したアルカリ可溶ノボラック樹脂(NO.V.3)を室温に戻して回収した。得られたノボラック樹脂(NO.V.3)は重量平均分子量7100（ポリスチレン換算）であった。

【0116】同様にして、モノマー組成を変えた以下のノボラック樹脂を合成した。

し、温度を200℃に上げ脱水し、更に2~3mmHgの減圧下で2時間蒸留を行って残留モノマーを除いた。フラスコから溶融ポリマーを回収し、目的のノボラック樹脂(NO.V.7, Mw=7,500)を得た。

【0119】実施例1~22

上記合成例で示した本発明の化合物を用いレジストを調製した。そのときの処方を表1に示す。

【0120】比較例1, 2

米国特許第4,491,628号明細書に記載された方法に従つて、t-ブトキシカルボニルオキシスチレンポリマーとt-ブトキシカルボニルオキシ-α-メチルスチレンポリマーを合成し、2成分系ポジ型レジストを調製した。そのときの処方を表1に示す。

【0121】比較例3, 4, 5

欧州特許第249,139号明細書に記載されている化合物ジ-t-ブチルテレフタレート、4-t-ブトキシ-p-ビフェニル、t-ブチル-2-ナフチルカルボネートを溶解阻止剤として3成分系ポジ型レジストを調製した。そのときの処方を表1に示す。

【0122】

【表1】
表1: 感光性組成物の処方

	アルカリ可溶性樹脂 (g)	光酸発生剤 (g)	溶解阻止剤 (g)	酸分解性基
実施例 1	NOV.1 1.5	PAG3-3 0.05	化合物(1) 0.55	TBOC
実施例 2	NOV.6 1.5	PAG4-3 0.05	化合物(6) 0.55	TBOC
実施例 3	NOV.4 1.5	PAG4-5 0.05	化合物(10) 0.55	THP
実施例 4	NOV.3 1.5	PAG4-7 0.05	化合物(10) 0.55	TBE
実施例 5	NOV.5 1.5	PAG4-5 0.05	化合物(12) 0.55	CUE
実施例 6	NOV.2 1.5	PAG4-3 0.05	化合物(18) 0.55	TBE
実施例 7	NOV.7 1.5	PAG5-12 0.05	化合物(18) 0.55	THP
実施例 8	NOV.3 1.5	PAG5-13 0.05	化合物(19) 0.55	TBOC
実施例 9	NOV.4 1.5	PAG6-14 0.05	化合物(25) 0.55	TBOC
実施例 10	NOV.5 1.5	PAG4-4 0.05	化合物(29) 0.55	CUE
実施例 11	NOV.2 1.5	PAG4-3 0.05	化合物(31) 0.55	TBOC
実施例 12	NOV.1 1.5	PAG4-3 0.05	化合物(31) 0.55	TBE
実施例 13	NOV.5 1.5	PAG4-5 0.05	化合物(31) 0.55	CUE
実施例 14	NOV.3 1.5	PAG5-12 0.05	化合物(40) 0.55	TBE
実施例 15	NOV.3 1.5	PAG4-7 0.05	化合物(42) 0.55	TBE
実施例 16	NOV.7 1.5	PAG6-15 0.05	化合物(54) 0.55	THP
実施例 17	PVP 1.5	PAG6-14 0.05	化合物(60) 0.55	TBOC
実施例 18	PVP 1.5	PAG5-13 0.05	化合物(60) 0.55	TBE
実施例 19	PVP 1.5	PAG4-3 0.05	化合物(62) 0.55	TBOC
実施例 20	PVP 1.5	PAG4-3 0.05	化合物(62) 0.55	TBE
実施例 21	NOV.3 1.5	PAG4-4 0.05	化合物 (31:合成例6) 0.55	TBOC
実施例 22	NOV.2 1.5	PAG4-4 0.05	化合物 (31:合成例7) 0.55	TBE
比較例 1	TBOCS 1.0	PAG4-3 0.1	—	—
比較例 2	TBAMS 1.0	PAG4-3 0.1	—	—
比較例 3	NOV.3 1.5	PAG4-3 0.05	DTBTP 0.55	—
比較例 4	NOV.4 1.5	PAG4-3 0.05	TBPBP 0.55	—
比較例 5	NOV.7 1.5	PAG4-3 0.05	TBNC 0.55	—

【0123】表1において使用した略号は下記の内容を
表す。

【0124】

<ポリマー>

NOV.1-7 ノボラック樹脂

PVP p-ヒドロキシチレンポリマー (重量平均分子量9,600)

TBOCS t-ブロキシカルボニルオキシチレンポリマー (数平均分子量21,600)

TBAMS t-ブ^tキシカルボニルオキシ- α -メチルスチレンボリマー (数平均分子量46,900)

【0125】

<溶解阻止剤>

DTBTP ジ-t-ブ^tチルテレフタート

TBPBP 4-t-ブ^tキシ-p-ビ^tフェニル

TBNc t-ブ^tチル-2-ナフチカルボネート

【0126】<溶解阻止剤中酸分解性基>

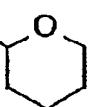
【0127】

【化56】

TBOC : -O-COO-C₄H₉^t

TBE : -O-CH₂-COO-C₄H₉^t

CUE : -O-CH₂-COO-C(CH₃)₂C₆H₅

THP : -O

【0128】[感光性組成物の調製と評価] 表1に示す各素材をジグライム6 gに溶解し、0.2 μmのフィルターで濾過してレジスト溶液を作成した。このレジスト溶液を、3000 rpmの回転数のスピンドルコーターを利

用して、シリコンウエハー上に塗布し、110℃60秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚1.0 μmのレジスト膜を得た。このレジスト膜に、248nmKrFエキシマレーザーステッパー(NA=0.42)を用いて露光を行った。露光後90℃の真空吸着型ホットプレートで60秒間加熱を行い、ただちに2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリソフして乾燥した。このようにして得られたシリコンウエハー上のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジストのプロファイルを評価した。その結果を表2に示す。

【0129】感度は0.70 μmのマスクパターンを再現する露光量の逆数をもって定義し、比較例1の感度の相対値で示した。膜収縮は露光部の露光、ベーク前後の膜厚の比の百分率で表した。解像力は0.70 μmのマスクパターンを再現する露光量における限界解像力を表す。表2の結果から本発明のレジストは、露光後のベークによる膜収縮も少なく、良好なプロファイルと高い解像力を有していることがわかる。

【0130】

【表2】

表2:評価結果

	相対感度	膜収縮 (%)	現像による 膜減り (%)	解像力 (μm)	レジストパターン のプロファイル
実施例 1	1.3	2	3	0.35	良好
実施例 2	1.4	2	2	0.35	良好
実施例 3	1.4	3	2	0.37	良好
実施例 4	1.3	1	1	0.30	良好
実施例 5	1.4	3	1	0.37	良好
実施例 6	1.4	1	1	0.30	非常に良好(垂直)
実施例 7	1.2	3	2	0.35	良好
実施例 8	1.3	2	1	0.35	良好
実施例 9	1.4	2	1	0.37	良好
実施例 10	1.5	3	1	0.37	良好
実施例 11	1.5	2	1	0.32	良好
実施例 12	1.4	1	1	0.30	非常に良好(垂直)
実施例 13	1.4	3	1	0.35	良好
実施例 14	1.3	1	1	0.32	良好
実施例 15	1.4	1	1	0.30	非常に良好(垂直)
実施例 16	1.3	3	2	0.37	良好
実施例 17	1.4	2	1	0.32	良好
実施例 18	1.4	1	1	0.30	良好
実施例 19	1.6	2	1	0.32	良好
実施例 20	1.6	1	1	0.30	非常に良好(垂直)
実施例 21	1.8	2	2	0.30	良好
実施例 22	1.8	1	2	0.29	非常に良好(垂直)
比較例 1	1.0	10	4	0.40	テーパー
比較例 2	0.9	11	4	0.40	テーパー
比較例 3	1.1	6	15	0.45	テーパー
比較例 4	1.1	5	18	0.47	テーパー
比較例 5	1.1	7	22	0.50	テーパー

【0131】

【発明の効果】本発明の化学增幅型のポジ型感光性組成

物は、露光後のペークによる膜収縮及び現像後の膜減りが少なく、良好なプロファイルと高解像力を有する。

フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平4-166685

(32) 優先日 平4(1992)6月3日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 小久保 忠嘉

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(72)発明者 近藤 俊一
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内